

**TREBALL DE FI DE GRAU**  
**Grau en Enginyeria Química**

**ESTUDI EXPERIMENTAL PEL DISSENY DE PILES  
D'ELECTRÒLIT ORGÀNIC, EMPRANT POLÍMERS  
CONDUCTORS COM A ELÈCTRODES**

**Caracterització electroquímica del Poli[2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole]**



**Memòria i Annexos**

**Autor:** Xavier Querol Egidó  
**Director:** Núria Borràs Cristòfol  
**Convocatòria:** Octubre 2018



## AGRAÏMENTS

Aquest treball i tota la meva carrera universitària han estat notablement influenciats per moltes persones amb les que he tingut el plaer de topar-me durant aquest camí. Amics i professors que han fet que la carrera no fos un tràmit sinó una molt bona experiència que no dubtaria a repetir.

Vull agrair també en particular a la meva parella, Carlota Oliver, el seu recolzament quan més ho he necessitat.

Sense menystenir l'inestimable ajut de Cindy Escalona, que m'ha ensenyat tot el que calia saber per poder materialitzar aquest treball, i l'atenta supervisió i ajut de la meva tutora Núria Borràs, que ha vetllat en tot moment per a que el projecte tirés endavant.

Però per sobre de tot vull agrair aquest viatge als meus pares, Rosa M<sup>a</sup> Egido i Vicens Querol, que amb el seu esforç i dedicació m'han aconseguit portar fins on sóc. Sense ells res d'això seria possible.

A tots vosaltres, moltes gràcies.





## GLOSSARI

AFM	<i>Atomic force microscopy</i> . Tècnica de microscopia basada en les forces atòmiques febles.
Band gap	Energia necessària per desplaçar un electró de la banda de valència a la banda de conducció.
C	<i>Coulombs</i> . Unitat de càrrega elèctrica.
CA	<i>Cronoamperometria</i> . Tècnica electroquímica basada en aplicar un potencial constant a un material i llegir la intensitat en el temps.
CE	<i>Counter electrode</i> . Contraelèctrode.
CV	<i>Voltamperometria cíclica</i> . Tècnica electroquímica basada en aplicar un potencial variable cíclic a un material i llegir la intensitat en el temps.
dl	<i>Doping level</i> . Relació entre la quantitat d'ions d'agent dopant i la quantitat d'unitats monomèriques en les cadenes de polímer.
EA	<i>Electroactivitat</i> (C/g).
EDOT	<i>3,4-etilendioxitiofè</i> . Monòmer orgànic.
g	<i>Grams</i> . Unitat de massa.
LEA	<i>Loss of electroactivity</i> . Unitat percentual relativa a la pèrdua d'electroactivitat d'un material.
mcEDOT	<i>2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazol</i> . Monòmer orgànic.
PC	Polímers conductors.
PEDOT	Polímer conductor provinent del 3,4-etilendioxitiofè.
PmcEDOT	Polímer conductor provinent del <i>2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole</i> .
RE	<i>Reference electrode</i> . Elèctrode de referència.
s	<i>Segons</i> . Unitat de temps.
SC	<i>Specific capacitance</i> . Capacitància específica. Relació entre la capacitat d'emmagatzematge de càrrega del polímer i el producte entre la seva finestra de potencial i la massa del film.
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> . Tècnica de microscopia basada en la lectura de la resposta d'una superfície a un feix d'electrons.
V	<i>Volts</i> . Unitat de tensió elèctrica.
WE	<i>Working electrode</i> . Elèctrode de treball.



## RESUM

Les exigències de les noves tecnologies i la fabricació industrial requereixen constants avenços en quant a ciències i tecnologia dels materials, tant en l'aspecte de l'abaratiment de costos en la seva obtenció o fabricació com en l'eficàcia i les característiques d'aquests. La variabilitat en les seves propietats i els seus reduïts costos obren als polímers un món de possibilitats per a la seva aplicació en la indústria tecnològica.

Típicament, els polímers han estat utilitzats per substituir altres materials de característiques similars, oferint noves possibilitats amb propietats diferents. Els polímers conductors, per exemple, presenten conductivitats comparables a les d'alguns metalls, i a més afegeixen diverses qualitats, com la facilitat de producció, la flexibilitat i la possibilitat de dipositar-los fàcilment a qualsevol lloc, convertint-los en un bon material per a produir circuits integrats i altres materials electrònics.

En aquest assaig es caracteritzarà les propietats del poli[2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazol], un polímer conductor heterocíclic format per monòmers de 3,4-etilendioxitiòfè (EDOT) i carbazol, i es compararà les seves propietats amb les del PEDOT, que és un polímer conductor conegut i d'ús comú.

Es comentarà també de forma superficial el possible impacte mediambiental tant del projecte en sí com de la implementació de bateries basades en polímers conductors.

## RESUMEN

Las exigencias de las nuevas tecnologías y la fabricación industrial requieren constantes avances en cuanto a ciencias y tecnología de los materiales, tanto en el aspecto del abaratamiento de costes en su obtención y fabricación como en la eficacia y las características de estos. La variabilidad en sus propiedades y sus reducidos costes abren a los polímeros un mundo de posibilidades para su aplicación en la industria tecnológica.

Típicamente, los polímeros han sido utilizados para sustituir a otros materiales de características similares, ofreciendo nuevas posibilidades con propiedades añadidas. Los polímeros conductores, por ejemplo, presentan conductividades comparables a las de algunos metales, y además añaden diversas cualidades, tales como la facilidad de producción, la flexibilidad y la posibilidad de depositarlos fácilmente en cualquier superficie, convirtiéndolos en un buen material para producir circuitos integrados y otros materiales electrónicos.

Así pues, en este ensayo se caracterizará las propiedades del poli[2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazol], un polímero conductor heterocíclico formado por monómeros de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y carbazol, y se comparará sus propiedades con las del PEDOT, que es un polímero conductor conocido y de uso común.

Se comentará también de forma superficial el posible impacto medioambiental tanto del proyecto en sí como el de la implementación de baterías basadas en polímeros conductores.

## ABSTRACT

The requirements of new technologies and industrial production demand a constant progress in the field of materials science and technology, both in cheapening the production and manufacturing costs, and improving their efficiency and properties. The variability on their characteristics and their low costs of production open to polymers a new world of possibilities in the technological industry.

Usually, polymers have been used for replacing other materials with similar properties, offering new possibilities with different chemical or physical characteristics. Conductive polymers, for example, show conductivities which are comparable to the ones of some metals, but also have different traits, such as their ease of production, good flexibility and the possibility of easily generating them on nearly any surface, which turns them into a good material for producing integrated circuits and other electronic components.

In this essay the properties of poly[2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole] will be characterized. This material is a heterocyclic conductive polymer, consisting of monomers of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and carbazole. Its properties will be compared to those of PEDOT, which is a known and commonly used conductive polymer.

It will be also discussed the possible environmental impact of this project and the impact of implementing conductive polymer based batteries.









## ÍNDIX

AGRAÏMENTS.....	I
GLOSSARI.....	III
RESUM.....	V
RESUMEN .....	VI
ABSTRACT .....	VII
ÍNDIX.....	XI
ÍNDIXS DE FIGURES.....	XIII
GRÀFICS.....	XIII
TAULES .....	XIV
IL·LUSTRACIONS .....	XV
<b>1. INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>1</b>
1.1. OBJECTIUS .....	3
1.2. ABAST .....	3
<b>2. FONAMENTS TEÒRICS .....</b>	<b>5</b>
2.2. INTRODUCCIÓ ALS POLÍMERS .....	7
2.3. POLIMERITZACIÓ .....	7
2.5. APLICACIONS I IMPORTÀNCIA DELS POLÍMERS .....	9
2.6. POLÍMERS CONDUCTORS I ANTECEDENTS HISTÒRICS.....	9
2.7. SÍNTESI DE POLÍMERS CONDUCTORS.....	11
2.9. Poli[3,4-etilendioxitiofè] (PEDOT) .....	12
2.10. Poli[2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole] (PmcEDOT) .....	12
2.11. REDOX I CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA EN POLÍMERS CONDUCTORS.....	13
<b>3. TÈCNiques EXPERIMENTALS .....</b>	<b>15</b>
3.2. CRONOAMPEROMETRIA .....	17
3.3. VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA.....	17
3.4. AFM .....	18
3.6. SEM.....	20
<b>6. INSTRUMENTS I SUBSTÀNCIES QUÍMIQUES .....</b>	<b>23</b>
6.2. MATERIAL DE LABORATORI.....	25
6.3. APARELLS ELECTRÒNICS .....	27
6.5. SUBSTÀNCIES I REACTIUS.....	30
<b>8. MÈTODE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>45</b>

8.2.	ESQUEMA GENERAL DE MUNTATGE.....	47
8.3.	PREPARACIÓ DE LES SOLUCIONS DE TREBALL .....	48
8.4.	PREPARACIÓ DEL MUNTATGE.....	50
8.6.	DETERMINACIÓ DE LA FINESTRA DE POTENCIAL .....	51
8.7.	GENERACIÓ PER CV .....	52
8.8.	DETERMINACIÓ DELS PARÀMETRES DE GENERACIÓ .....	54
8.9.	RELACIÓ CÀRREGA/MASSA .....	56
8.10.	ASSAJOS AFM I SEM .....	59
<b>9.</b>	<b>ANÀLISI DE RESULTATS.....</b>	<b>61</b>
9.2.	EA I LEA.....	63
9.3.	GRAU DE DOPATGE (DL).....	71
9.4.	CAPACITÀNCIA ESPECÍFICA (SC) .....	72
9.6.	AFM .....	74
9.7.	SEM.....	84
<b>10.</b>	<b>IMPACTE MEDIAMBIENTAL.....</b>	<b>93</b>
<b>11.</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>95</b>
<b>13.</b>	<b>PRESSUPOST .....</b>	<b>97</b>
13.1.	PRESSUPOST DEL PROJECTE .....	98
13.2.	COSTOS MATERIALS .....	98
13.3.	COSTOS DE SOFTWARE .....	100
13.5.	COST DE PERSONAL.....	101
13.6.	COST TOTAL DEL PROJECTE.....	101
<b>14.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>103</b>

## ÍNDIXS DE FIGURES

### GRÀFICS

<i>Gràfic 1 - Representació gràfica del potencial aplicat en una cronoamperometria en funció del temps...</i>	<i>17</i>
<i>Gràfic 2 - Representació gràfica del potencial aplicat en una ciclovoltamperometria en funció del temps</i>	<i>18</i>
<i>Gràfic 3 - Finestra de potencial del perclorat de liti.....</i>	<i>51</i>
<i>Gràfic 4 - Perfil voltamperomètric de la generació de PmcEDOT mitjançant voltamperometria cíclica, 20 cicles en un interval de -0,5V a 0,5V.....</i>	<i>53</i>
<i>Gràfic 5 - Perfil voltamperomètric de la generació de PmcEDOT mitjançant voltamperometria cíclica, 20 cicles en un interval de -0,5V a 0,8V.....</i>	<i>54</i>
<i>Gràfic 6 - Perfils voltamperomètrics generats aplicant un cicle redox (-0,5V fins al seu potencial de generació) a mostres de PmcEDOT generades a diferents potencials per cronoamperometria .....</i>	<i>56</i>
<i>Gràfic 7 - Representació gràfica de la massa en funció de la càrrega de diverses mostres de PmcEDOT generades per CA a temps diferents i a 0,7V.....</i>	<i>57</i>
<i>Gràfic 8 - Aproximació lineal de la relació massa/càrrega en la generació del PmcEDOT.....</i>	<i>58</i>
<i>Gràfic 9- Aproximació lineal de la relació massa/càrrega en la generació del PEDOT.....</i>	<i>59</i>
<i>Gràfic 10 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 42 cicles redox en un interval de -0,5V a 1,25V.....</i>	<i>63</i>
<i>Gràfic 11 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 42 cicles redox en un interval de -0,5V a 1,25V representat cada 10 cicles.....</i>	<i>64</i>
<i>Gràfic 12 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 62 cicles redox en un interval de -0,5V a 1V.....</i>	<i>64</i>
<i>Gràfic 13 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 62 cicles redox en un interval de -0,5V a 1V representats cada 10 cicles .....</i>	<i>65</i>
<i>Gràfic 14 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 62 cicles redox en un interval de -0,5V a 0,7V.....</i>	<i>65</i>
<i>Gràfic 15 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 62 cicles redox en un interval de -0,5V a 0,7V representats cada 10 cicles .....</i>	<i>66</i>
<i>Gràfic 16 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 102 cicles redox en un interval de -0,5V a 1V representats cada 10 cicles .....</i>	<i>67</i>
<i>Gràfic 17 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PEDOT generada per CA durant 200s a 1,4V sotmesa a 102 cicles redox en un interval de -0,5V a 1,4V representats cada 10 cicles.....</i>	<i>67</i>
<i>Gràfic 18 - Representació gràfica de l'electroactivitat (EA) del PmcEDOT i el PEDOT a través dels cicles redox.....</i>	<i>70</i>
<i>Gràfic 19 - Representació gràfica de la pèrdua d'electroactivitat (LEA) del PmcEDOT i del PEDOT a través dels cicles redox.....</i>	<i>70</i>
<i>Gràfic 20 - Capacitància específica de dos films de PmcEDOT i PEDOT, generats per CA durant 200s a 0,7V i a 1,4V respectivament, sotmesos a 102 cicles redox de -0,5V a 1V i de -0,5V a 1,4V respectivament, calculada cada 10 cicles .....</i>	<i>73</i>
<i>Gràfic 21 - Impacte mediambiental de les bateries de liti d'alt rendiment d'un cotxe elèctric. Emissions de CO<sub>2</sub> (g/km). Gràfic extret de: Environmental and Economic Performance of an Li-Ion Battery Pack: A Multiregional Input-Output Approach - Javier Sanfèlix, Cristina de la Rúa, Jannick Hoejrupschmidt, Maarten Messagie I Joeri Van Mierlo.....</i>	<i>93</i>
<i>Gràfic 22 - Impacte mediambiental de les bateries de liti d'alt rendiment d'un cotxe elèctric. Emissions de SO<sub>2</sub> (g/km). Gràfic extret de: Environmental and Economic Performance of an Li-Ion Battery Pack: A Multiregional Input-Output Approach - Javier Sanfèlix, Cristina de la Rúa, Jannick Hoejrupschmidt, Maarten Messagie I Joeri Van Mierl.....</i>	<i>94</i>
<i>Gràfic 23 - Diagrama de sectors dels costos del projecte.....</i>	<i>102</i>

## TAULES

Taula 1 - Llista dels estris bàsics de laboratori emprats en aquest assaig, i la quantitat utilitzada.....	25
Taula 2 - Propietats físiques del Perclorat de liti .....	30
Taula 3 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del perclorat de liti .....	30
Taula 4 - Propietats físiques de l'EDOT.....	31
Taula 5 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'EDOT.....	31
Taula 6 - Propietats físiques de l'acetonitril .....	32
Taula 7 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'acetonitril .....	32
Taula 8 - Propietats físiques del 4-4'-dibromobifenil.....	33
Taula 9 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del 4,4'-dibromobifenil.....	33
Taula 10 - Propietats físiques de l'àcid acètic.....	34
Taula 11 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'àcid acètic.....	34
Taula 12 - Propietats físiques de l'àcid nítric .....	35
Taula 13 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'àcid nítric.....	35
Taula 14 - Propietats físiques de l'àcid sulfúric.....	36
Taula 15 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'àcid sulfúric .....	36
Taula 16 - Propietats físiques del trietil fosfit.....	37
Taula 17 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del trietil fosfit.....	37
Taula 18 - Propietats físiques de l'hidrur de sodi.....	38
Taula 19 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'hidrur de sodi.....	38
Taula 20 - Propietats físiques del iodur de metil .....	39
Taula 21 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del iodur de metil .....	39
Taula 22 - Propietats físiques del THF.....	40
Taula 23 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del THF .....	40
Taula 24 - Propietats físiques del n-butil-liti.....	41
Taula 25 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del n-butil-liti.....	41
Taula 26 - Propietats físiques del clorur de tributil estany .....	42
Taula 27 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del clorur de tributil estany .....	42
Taula 28 - Propietats físiques del diclorometà .....	43
Taula 29 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del diclorometà .....	43
Taula 30 - Càrrega (C) i massa (g) de diverses pel·lícules de PmcEDOT generades per CA a temps diferents i a 0,7V.....	57
Taula 31 - Càrrega (C) i massa (g) de diverses pel·lícules de PEDOT generades per CA a temps diferents i a 1,4V .....	58
Taula 32 - LEA i EA del PmcEDOT generat per CA a 0,7V durant 200s, sotmès a 102 cicles redox entre -0,5V i 1V, calculats cada 10 cicles .....	69
Taula 33 - LEA i EA del PmcEDOT generat per CA a 1,4V durant 200s, sotmès a 102 cicles redox entre -0,5V i 1,4V, calculats cada 10 cicles .....	69
Taula 34 - Capacitància específica de dos films de PmcEDOT i PEDOT, generats per CA durant 200s a 0,7V i a 1,4V respectivament, sotmesos a 102 cicles redox de -0,5V a 1V i de -0,5V a 1,4V respectivament, calculada cada 10 cicles .....	72
Taula 35 - Desglossament del cost total dels estris de laboratori emprats en aquest projecte .....	98
Taula 36 - Desglossament del cost total del lloguer dels aparells de microscòpia.....	98
Taula 37 - Desglossament dels costos dels aparells electrònics emprats per al projecte, considerant un amortiment segons el temps de vida útil i el temps d'ús.....	99
Taula 38 - Desglossament del cost total dels reactius químics emprats en aquest projecte. Algunes xifres no concorden totalment; això és degut a l'arrodoniment. ....	100
Taula 39 - Desglossament del cost total del programari emprat en aquest projecte .....	100
Taula 40 - Desglossament del cost total dels sous dels treballadors del projecte.....	101
Taula 41 - Desglossament de les partides generals de tot el projecte i cost total del projecte .....	101

## IL·LUSTRACIONS

<i>Il·lustració 1 - Exemple de mecanisme de polimerització per radicals lliures. Polimerització del poliestirè amb peròxid de benzoil. L. G. Wade Jr. Química Orgànica, Vol. 2, pàg. 1226.....</i>	<i>8</i>
<i>Il·lustració 2 – Mecanisme de polimerització de l'isobutilè mitjançant tetrafluorur de bor i aigua. L. G. Wade Jr. Química Orgànica, Vol. 2, pàg. 1226.....</i>	<i>8</i>
<i>Il·lustració 3 - Estructura de Lewis del poliacetilè (trans).....</i>	<i>10</i>
<i>Il·lustració 4 - Estructura de Lewis del 3,4-etilendioxitiòfè (EDOT).....</i>	<i>12</i>
<i>Il·lustració 5 – Estructura de Lewis del 2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole (PmcEDOT).....</i>	<i>12</i>
<i>Il·lustració 6 - Esquema visual del funcionament de l'AFM. A) Àtom més pròxim al FRONT ATOM B) Zona interatòmica entre el cantilever i la superfície del polímer. TIP) Punta/Cantilever. FRONT ATOM) Àtom més extrem del Cantilever. SAMPLE) En aquest cas, el polímer. Atomic Force Microscopy (AFM), Arvind Raman, Birck Nanotechnology Center, NASA Institute of Nanoelectronics and Computation (INAC) .....</i>	<i>19</i>
<i>Il·lustració 7 - Esquema dels elements d'un Microscopi d'escombrat d'electrons.....</i>	<i>20</i>
<i>Il·lustració 8 - Borbollador .....</i>	<i>25</i>
<i>Il·lustració 9 - Cel·la electroquímica.....</i>	<i>26</i>
<i>Il·lustració 10 - Elèctrode de referència Ag/AgCl.....</i>	<i>27</i>
<i>Il·lustració 11 - Potenciostat-Galvanostat PGSTAT 204.....</i>	<i>27</i>
<i>Il·lustració 12 - Balança analítica .....</i>	<i>28</i>
<i>Il·lustració 13 - Microbalança .....</i>	<i>28</i>
<i>Il·lustració 14 - Microscopi de forces atòmiques Veeco Dimension 3100.....</i>	<i>29</i>
<i>Il·lustració 15 - Microscopi electrònic d'escombrat Focused Ion Beam Zeiss Neon40.....</i>	<i>29</i>
<i>Il·lustració 16 - Esquema de muntatge general. 1) Potenciostat-Galvanostat 2)Connexió elèctrode de treball (WE) 3) Connexió elèctrode de referència (RE) 4) Connexió contraelèctrode (CE) 5) Cel·la electroquímica.....</i>	<i>47</i>
<i>Il·lustració 17 - Detall del muntatge interior de la cel·la. 1) Cel·la electroquímica 2) Elèctrode de referència Ag/AgCl 3) Elèctrode de treball amb polímer dipositat 4) Contraelèctrode 5) Fase líquida: Solució de monòmer i perclorat de liti en acetonitril 6)Fase gasosa: atmosfera purgada amb N<sub>2</sub> gas.....</i>	<i>48</i>
<i>Il·lustració 18 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V .....</i>	<i>74</i>
<i>Il·lustració 19 - Imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V .....</i>	<i>75</i>
<i>Il·lustració 20 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V .....</i>	<i>75</i>
<i>Il·lustració 21 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox.....</i>	<i>76</i>
<i>Il·lustració 22 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox.....</i>	<i>76</i>
<i>Il·lustració 23 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox.....</i>	<i>77</i>
<i>Il·lustració 24- Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox.....</i>	<i>77</i>
<i>Il·lustració 25 - Imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox.....</i>	<i>78</i>
<i>Il·lustració 26 - Paràmetres de l'imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox.....</i>	<i>78</i>
<i>Il·lustració 27 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V .....</i>	<i>79</i>
<i>Il·lustració 28 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V .....</i>	<i>80</i>

<i>Il·lustració 29 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V.....</i>	<i>80</i>
<i>Il·lustració 30 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles .....</i>	<i>81</i>
<i>Il·lustració 31 - Imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles .....</i>	<i>81</i>
<i>Il·lustració 32 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles.....</i>	<i>82</i>
<i>Il·lustració 33- Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles .....</i>	<i>82</i>
<i>Il·lustració 34- Imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles .....</i>	<i>83</i>
<i>Il·lustració 35 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles.....</i>	<i>83</i>
<i>Il·lustració 36 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V .....</i>	<i>84</i>
<i>Il·lustració 37 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V .....</i>	<i>84</i>
<i>Il·lustració 38 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox.....</i>	<i>85</i>
<i>Il·lustració 39 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox.....</i>	<i>86</i>
<i>Il·lustració 40 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox.....</i>	<i>86</i>
<i>Il·lustració 41 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox.....</i>	<i>87</i>
<i>Il·lustració 42 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox. Rotura en les fibres de polímer. ....</i>	<i>87</i>
<i>Il·lustració 43 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V .....</i>	<i>88</i>
<i>Il·lustració 44 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V .....</i>	<i>89</i>
<i>Il·lustració 45 -Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles .....</i>	<i>89</i>
<i>Il·lustració 46 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles .....</i>	<i>90</i>
<i>Il·lustració 47 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles .....</i>	<i>90</i>
<i>Il·lustració 48 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles .....</i>	<i>91</i>
<i>Il·lustració 49 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles. Vista general d'una zona col·lapsada degut als cicles redox.....</i>	<i>91</i>
<i>Il·lustració 50 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles. Detall de la interfase entre la zona col·lapsada i la zona sense degradar.....</i>	<i>92</i>
<i>Il·lustració 51 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles. Vista en detall de la zona degradada pels cicles redox.....</i>	<i>92</i>







# 1. INTRODUCCIÓ



### 1.1. OBJECTIUS

- Comprendre el funcionament dels polímers amb conductivitat elèctrica, així com la física i la química de la seva formació. Entendre com condueixen l'electricitat, emmagatzemen càrrega elèctrica i com es comporta el seu corresponent monòmer en aplicar un potencial elèctric.
- Estudiar mitjançant diversos procediments les característiques del polímer *poli[2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole]*, tals com la seva relació massa/càrrega, la seva electroactivitat, la seva pèrdua d'electroactivitat quan és sotmès a processos de càrrega i descàrrega elèctrica i el seu grau de dopatge.
- Comprendre el funcionament de diversos mètodes de microscòpia diferents de la microscòpia òptica, tals com l'*Atomic Force Microscopy (AFM)* i la *Scanning Electron Microscopy (SEM)*.
- Sotmetre el polímer d'estudi als mètodes de microscòpia esmentats i avaluar la seva estructura i superfície.
- Comparar les característiques d'aquest polímer amb les d'un polímer conductor d'ús comú, com ara el poli(3,4-etilendioxitiòfè).

### 1.2. ABAST

Aquest projecte té com a objectiu realitzar diverses proves electroquímiques per tal d'estudiar el comportament i les característiques del monòmer *2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole* i, en especial, el seu corresponent polímer, mitjançant un aparell potenciostat-galvanostat.

L'abast d'aquest projecte és la deposició del polímer mitjançant tècniques electroquímiques com ara la cronoamperometria i la voltamperometria cíclica i l'anàlisi dels perfils voltamperomètrics resultants de la generació, l'anàlisi electroquímic del polímer i la comparació amb un altre polímer conductor d'ús comú, el *poli(3,4-etilendioxitiòfè)* (també conegut com a PEDOT).

Aquests polímers seran sotmesos a un nombre determinat de cicles redox, i s'estudiarà l'efecte d'aquests en les seves propietats electroquímiques.

També se'ls aplicaran tècniques de microscòpia no òptiques, com l'AFM (atomic force microscopy) i el SEM (scanning electron microscopy), per tal d'observar la morfologia dels agregats del polímer, característiques com la seva rugositat, i la seva resposta física a la degradació per aplicació de cicles redox continuats.



## 2. FONAMENTS TEÒRICS



## 2.2. INTRODUCCIÓ ALS POLÍMERS

Els polímers són substàncies que, si bé entre ells comparteixen similituds en la química de la seva formació, presenten característiques molt diferents.

Entre totes les seves variants es poden trobar polímers durs, tous, elàstics, rígids, termoconductors, aïllants tèrmics, etc.

La característica comú que engloba tots aquests materials tan diferents és la seva estructura catenària. Un polímer, tal com el seu nom indica (poli-, del grec polys, “molts/es”; i -mer, del grec meros, “parts”), està format per un grup de molècules més petites anomenades monòmers. Aquestes molècules s'uneixen formant llargues cadenes polimèriques, la estructura i característiques de les quals vindran determinades per la pròpia composició dels monòmers i de la interacció fisicoquímica entre ells.

A la natura es poden trobar gran quantitat de polímers naturals, formant part de cèl·lules, teixits i organismes. Entre ells s'hi troben polímers de glucosa, com ara la cel·lulosa (desenvolupant una funció estructural a les plantes), o bé el midó, d'una funció de reserva energètica en organismes vegetals. També existeixen altres polímers més complexos, com l'ADN, amb la funció de codificar la informació genètica de cadascun dels éssers vius.

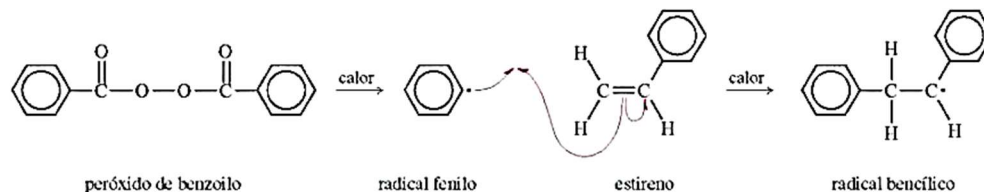
L'objecte d'aquest treball, però, no és un polímer generat de forma natural, sinó un polímer orgànic sintètic. [14]

## 2.3. POLIMERITZACIÓ

La polimerització és el procés químic pel qual els monòmers s'uneixen entre ells formant llargues cadenes (polímers). Els mètodes per a fer-ho són diversos, i varien en funció de la molècula a polimeritzar. Alguns d'ells són [7]:

- **Polimerització per radicals lliures:** Aquest procés es duu a terme mitjançant un iniciador de radicals. Una molècula que, en presència de calor, es trenca deixant un radical lliure. Aquest radical lliure excitarà a un dels monòmers reaccionant amb el seu doble enllaç, el qual patirà un desplaçament d'un dels seus electrons, annexionant-se a l'iniciador, fent que el mateix monòmer generi un nou radical lliure a l'altre extrem. Aquesta nova molècula iniciador-monòmer presentarà un nou radical lliure, que a la seva vegada reaccionarà amb un altre monòmer, desplaçant de nou un electró i desfent el doble enllaç, annexionant el nou monòmer a la cadena i deixant un altre radical lliure. Aquest procés es repetirà creant poc a poc una llarga cadena polimèrica. En podem veure un exemple a la **Il·lustració 1**.

**Paso de iniciación:** el iniciador forma un radical que reacciona con el monómero para comenzar la cadena.



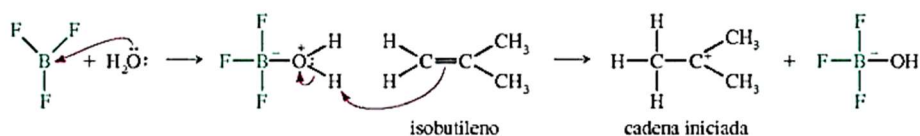
**Paso de propagación:** se adiciona a la cadena otra molécula de monómero.



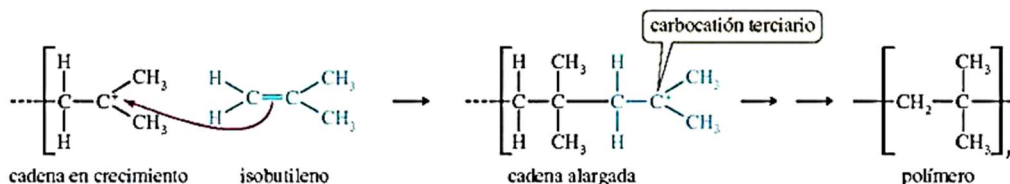
Il·lustració 1 - Exemple de mecanisme de polimerització per radicals lliures. Polimerització del poliestirè amb peròxid de benzoil. L. G. Wade Jr. Química Orgànica, Vol. 2, pàg. 1226

- **Polimerització catiònica:** Aquest procés és semblant a l'anterior, però en comptes de crear un radical lliure, es crea un carbocatió mitjançant un catalitzador àcid fort, fent servir com a co-catalitzador l'aigua o el metanol. Aquest carbocatió excitarà un doble enllaç del monòmer, fent que aquest cedeixi un electró per formar un nou enllaç, i a més formi un nou carbocatió, que repetirà el procés fins a formar la cadena. Es pot observar un exemple d'aquest procés a la **Il·lustració 2**:

**Paso de iniciación:** el catalizador ácido protona el monómero, iniciando la cadena.



**Paso de propagación:** se adiciona al extremo catiónico de la cadena otra molécula de monómero.



Il·lustració 2 – Mecanisme de polimerització de l'isobutilè mitjançant tetrafluorur de bor i aigua. L. G. Wade Jr. Química Orgànica, Vol. 2, pàg. 1226



## 2.5. APLICACIONS I IMPORTÀNCIA DELS POLÍMERS

Degut a les innumerables característiques que pot tenir un polímer segons la seva composició, les aplicacions que aquests poden tenir són quantioses. Aquest fet, sumat als reduïts costos de producció que tenen alguns d'ells, converteix aquests materials en una solució molt versàtil per a aplicacions molt diverses.

Per exemple, el policlorur de vinil (PVC) presenta una alta rigidesa i impermeabilitat, dues característiques que el fan un material adequat per a fabricar canonades, substituint així altres materials més cars i pesats com per exemple el coure.

Un altre exemple d'un polímer àmpliament emprat és el tereftalat de polietilè (PET), el qual, gràcies al seu cost reduït, la seva condició de termoplàstic (fàcilment deformable a temperatures altes), i la seva lleugeresa, ràpidament va substituir al vidre com a material per a fabricar envasos de productes líquids. [14]

Aquestes aplicacions i moltes més són la prova palpable de que la investigació i desenvolupament de polímers amb noves característiques és un camp amb innumerables possibilitats i de gran interès científic i econòmic.

## 2.6. POLÍMERS CONDUCTORS I ANTECEDENTS HISTÒRICS

Típicament, els polímers (també anomenats plàstics), són concebuts com a bons aïllants elèctrics. I és així en la majoria dels casos, però no en la seva totalitat. La primera prova d'això es va poder observar a mitjans dels anys 70, quan un dels primers polímers conductors va ser desenvolupat pels professors Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid i Hideki Shirakawa; descobrint que els faria guanyar un premi Nobel en Química l'any 2000. [12]

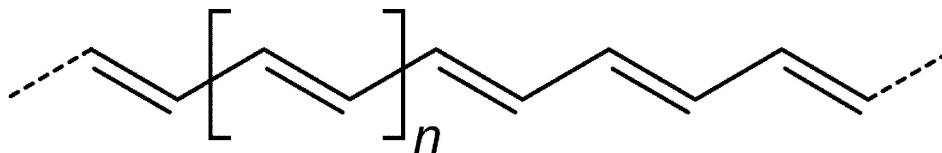
Els polímers conductors (també anomenats PC) són, a dia d'avui, un material orgànic que combina una conductivitat elèctrica gairebé a la alçada de molts metalls amb altres propietats típiques dels polímers, com ara la flexibilitat o el seu reduït cost econòmic, convertint-los en un interessant objecte d'estudi, i portant-los a la seva aplicació en sensors, aparells electrocròmics, aparells fotovoltaics orgànics (OPVs), díodes orgànics emissors de llum (OLEDs) i transistors.

Tot i que el mèrit del descobriment dels polímers conductors via dopatge (per oxidació o reducció) s'atribueix a Heeger, MacDiarmid i Shirakawa, les primeres investigacions sobre polímers conductors daten de principis dels anys 60.

La primera vegada que es va mostrar interès per la possibilitat de crear matèria orgànica conductora va ser als anys 30. Però no va ser fins als anys 50 que es van començar a obtenir resultats interessants. Aquells anys van començar a aparèixer treballs sobre la conductivitat de diversos materials orgànics parcialment cremats o carbonitzats. Veure que aquests materials mostraven una conductivitat significativa va motivar diverses investigacions.

La conclusió d'aquestes investigacions va ser que estudiar materials tan heterogenis amb composicions tan complexes era molt complicat. Això va provocar que es comencés a estudiar polímers sintètics amb una composició més definida i controlable.

Més endavant i de forma paral·lela, el doctor italià Giulio Natta va iniciar una investigació d'una via de síntesi de poliacetilens, un polímer en forma de cadena de carboni que alterna enllaços simples i dobles com es pot observar a la **Il·lustració 3**.



*Il·lustració 3 - Estructura de Lewis del poliacetilè (trans)*

Aquest presentava una resistivitat relativament baixa per a un polímer. A més a més, es va descobrir que aquesta molècula presentava certa reactivitat amb molècules oxidants. Posteriorment, Natta va abandonar la investigació dels poliacetilens; investigació que va ser represa per altres investigadors.

Entre aquests investigadors es trobaven Sakuji Ikeda i Hideki Shirakawa, que van començar a estudiar els mecanismes de la polimerització de l'acetilè mitjançant els catalitzadors utilitzats per Natta, a més de desenvolupar nous catalitzadors a base de metalls de transició.

Durant la seva investigació, al voltant de l'any 1967, un company d'investigació coreà, Hyung Chick Pyun, va intentar generar poliacetilè mitjançant la via de síntesi de Natta. En aquest intent, però, va cometre una equivocació, i va afegir una concentració de catalitzador 1000 vegades superior a la estipulada.

Això va provocar que, en comptes de generar-se una pols de polímer, com succeïa en les síntesis anteriors, es diposés un film de polímer sobre l'elèctrode. Aquest fet va permetre l'avenç de la investigació.

Els assajos del grup d'investigació de Shirakawa van demostrar que la configuració del polímer dipositat als films depenia en gran mesura de la temperatura de generació, ja que a partir de 145°C el polímer dipositat presentava una disposició cis, mentre que per sota d'aquesta temperatura l'estructura era trans. Mentre que l'estructura cis presentava una conductivitat de l'ordre dels  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  S, els films trans presentaven una conductivitat considerablement major, de l'ordre de  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  S.

Paral·lelament a això, Dorian S. Smith i Donald J. Berets estaven investigant l'efecte dels additius en la conductivitat de la pols de poliacetilè. En primera instància van provar l'efecte d'impureses d'oxigen en el material. En bombejar oxigen al polímer van observar una reducció de la resistivitat d'aquest, i en evacuar-lo, la resistivitat tornava a augmentar. Després de diversos assajos, van concloure que l'oxigen era adsorbit d'una manera reversible, a més de reaccionar amb el polímer de forma irreversible augmentant la resistivitat. Posteriorment, van realitzar assajos amb diferents donadors i acceptors d'electrons. Mentre que els acceptors d'electrons augmentaven la conductivitat, els receptors la disminuïen. Els millors resultats de conductivitat van ser obtinguts amb el  $\text{BF}_3$ . Els seus resultats no van semblar generar molt d'interès, i ambdós van abandonar aquest estudi. La realitat, però, és que van descobrir que la conductivitat del polímer depenia en gran mesura del grau d'oxidació de la mostra.

Posteriorment, dos investigadors de la universitat de Pennsylvania, Alan Graham MacDiarmid i Alan J. Heeger, van començar un estudi relacionat amb la addició de brom gas al polímer inorgànic  $(\text{SNBr}_y)_x$ , obtenint un material amb una conductivitat considerable. Poc després de començar a treballar amb Heeger, MacDiarmid va passar gairebé un any treballant com a professor a la Universitat de Kyoto. Durant la seva visita, va ser convidat a impartir una lliçó a

l'Institut de Tecnologia de Tokyo, on va conèixer a Shirakawa, i van compartir detalls sobre les seves respectives investigacions.

MacDiarmid, un cop va tornar als Estats Units, va instar a Shirakawa a anar per investigar les propietats conductores del poliacetilè. Un cop a Pennsylvania, Shirakawa i MacDiarmid van començar a treballar en augmentar la puresa del poliacetilè, fins aconseguir una puresa del 98,6%, però van descobrir que com més elevada era la puresa, menor la conductivitat. En resposta a aquest fet, es va proposar la hipòtesi de que les impureses del poliacetilè podien actuar com a dopant, incrementant la conductivitat.

Va ser llavors quan van mesurar la conductivitat del film exposant-lo a vapors de brom. La conductivitat del polímer va augmentar quatre ordres de magnitud en 10 minuts d'exposició (de  $10^{-5}$  a 0,5 S/cm). Va ser llavors quan van aplicar iode en comptes de brom, per observar un creixement encara major de la conductivitat (38 S/cm). Més endavant es va poder demostrar que, optimitzant el tractament amb iode, es podien obtenir valors de conductivitat encara més alts.

Després d'anys d'investigació s'han pogut descobrir i desenvolupar nous polímers orgànics i nous agents dopants, alguns dels quals ja tenen aplicacions en diversos sectors.

## 2.7. SÍNTESI DE POLÍMERS CONDUCTORS

En aquest projecte, la polimerització del mcEDOT no és pròpiament química, sinó que es desenvoluparà de forma electroquímica.

Tal com s'ha explicat anteriorment, molts processos de polimerització es duen a terme mitjançant un iniciador: un compost químic que reaccionarà amb el monòmer i iniciarà el procés d'annexió a aquest. En aquest cas, en canvi, l'iniciador de la polimerització serà un potencial elèctric. Tot i que alguns polímers conductors es desenvolupen de forma química en la indústria, ja que és un mètode més eficient per a la fabricació de grans quantitats, a escala de laboratori l'electroquímica és més adient.

L'avantatge de la generació per electroquímica sense emprar cap element químic és la puresa del resultat. Al no formar-se substàncies que contaminin el polímer resultant, ni hi ha cap residu de cap iniciador, ni tan sols la presència d'un catalitzador, el producte és una substància considerablement pura.

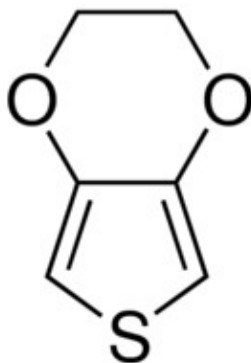
Un altre avantatge de la generació del polímer mitjançant la electroquímica és que el polímer resultant es dipositarà directament sobre l'elèctrode, fet que facilitarà enormement la caracterització d'aquest. [1]

El polímer que constitueix l'objecte d'estudi d'aquest projecte, el PmcEDOT, ha estat generat per mitjà de dos mètodes diferents que s'explicaran a l'apartat 3. d'aquest treball.

## 2.9. Poli[3,4-etilendioxitiofè] (PEDOT)

El poli[3,4-etilendioxitiofè] és un polímer conductor (a partir d'ara en aquest projecte se l'anomenarà PEDOT), provinent del monòmer 3,4-etilendioxitiofè. Degut a les seves característiques superiors a la de la resta de polímers conductors, és un polímer d'interès comú en la investigació. La seva alta estabilitat, la seva alta capacitat de processament i la seva fàcil producció el converteixen en un gran objecte d'estudi. [9]

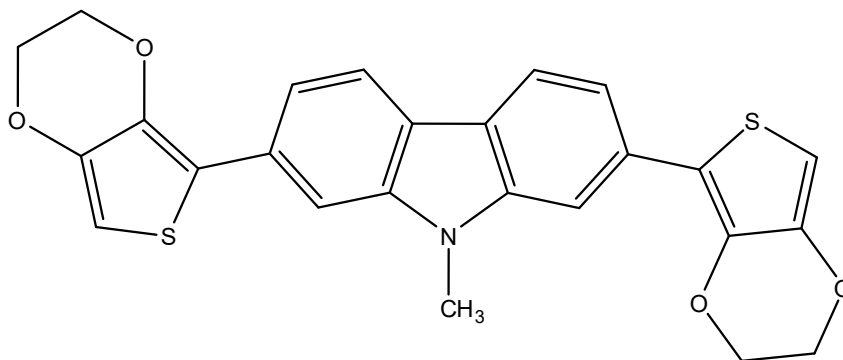
La seva estructura, heterocíclica i formada per un grup tiofè i un grup dioxo, presentant enllaços dobles i enllaços simples, li proporciona un band gap molt reduït.



Il·lustració 4 - Estructura de Lewis del 3,4-etilendioxitiofè (EDOT)

## 2.10. Poli[2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole] (PmcEDOT)

El polímer treballat en aquest estudi és el poli[2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole] (anomenat PmcEDOT a partir d'ara en aquest projecte). La molècula monomèrica d'aquest polímer es compon d'una molècula de carbazol (9H-carbazol, segons la IUPAC), dues molècules d'edot (3,4-ethylenedioxythiophene) annexionades als carbonis 2 i 7 del primer, i un grup metil unit a l'àtom de nitrogen. Es pot observar la molècula completa a la **Il·lustració 5**:



Il·lustració 5 – Estructura de Lewis del 2,7-bis(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-5-yl)-9-methyl-9H-carbazole (PmcEDOT)

Com es pot observar a la imatge, aquesta molècula és un heterocicle amb una estructura conjugada que alterna enllaços dobles amb enllaços simples, facilitant així una deslocalització de la càrrega electrònica. Aquesta deslocalització desemboca en una important reducció del

band-gap dels electrons de valència. És a dir, l'energia necessària per desplaçar un d'aquests electrons de la banda de valència a la banda de conducció és molt baixa.

## 2.11. REDOX I CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA EN POLÍMERS CONDUCTORS

Un corrent elèctric en qualsevol material es produeix quan hi ha un flux d'electrons desplaçant-se a través d'ell. Aquests electrons no es desplacen lliurement en línia recta com l'aigua d'un riu, sinó que cada un es transfereix d'un àtom cap al següent, donant una sensació de continuïtat.

La teoria de bandes [1] suggereix que els electrons d'un àtom es troben en diferents estats discrets d'energia anomenats bandes. Segons aquesta teoria, a tots els àtoms es pot identificar la banda de valència, que és el nivell de més energia ocupat total o parcialment per electrons. El següent nivell energètic, inicialment desocupat, s'anomenarà banda de conducció. Per a que un electró pugui traspasar d'un àtom a un altre, cal que aquest es trobi a la banda de conducció.

Així doncs, com més allunyada estigui la banda de conducció de la banda de valència, menys propietats conductores tindrà el material en qüestió. En canvi, en un material conductor, la banda de valència estarà solapada amb la banda de conducció. D'aquesta manera, no es requerirà cap energia extra per fer passar un electró d'una banda a la següent, i la simple aplicació d'un potencial elèctric al material provocarà un corrent elèctric (és a dir, un flux d'electrons).

L'energia que hi ha entre la banda de valència i la banda de conducció en un material aïllant s'anomena Band Gap.

Els polímers considerats conductors estan típicament formats per heterocicles que alternen dobles enllaços i enllaços simples, fet que provoca un solapament entre els orbitals dels diferents àtoms. Això produeix una deslocalització de la càrrega, que a la seva vegada redueix el band-gap del sistema, i permet la generació de càrregues puntuals dins del sistema.

Tot i aquest band-gap reduït gràcies a la deslocalització, aquests polímers encara presenten band-gap, i per tant no són conductors naturals, sinó que necessiten un ajut per arribar a ser-ho. Aquest "ajut" s'anomena dopatge, i es pot aplicar de dues maneres: o bé químicament o bé electroquímicament.

Per dopar un polímer de forma química se l'hi afegirà un agent dopant durant el procés redox de generació. Aquest agent pot o bé oxidar el polímer (dopatge p) o bé reduir-lo (dopatge n). El dopatge més habitual és el de tipus p.

A causa del dopatge, al oxidar el polímer es produirà una excitació d'un electró de la banda de valència i farà que es formi un catió-radical anomenat polaró. Quan un segon electró s'exciti es formarà un segon catió-radical, que junt amb l'altre formaran un bipolaró. Aquest bipolaró constituirà dos nous estats discrets d'energia situats entre la banda de valència i la banda de conducció. La presència de més partícules de dopant provocarà una quantitat indeterminada de bipolarons, que combinats formaran les anomenades "bandes de bipolaró", que constituïran un nou estat d'energia entre la banda de conducció i la de valència, reduint l'energia necessària per passar d'una a l'altra.



### **3. TÈCNIQUES EXPERIMENTALS**





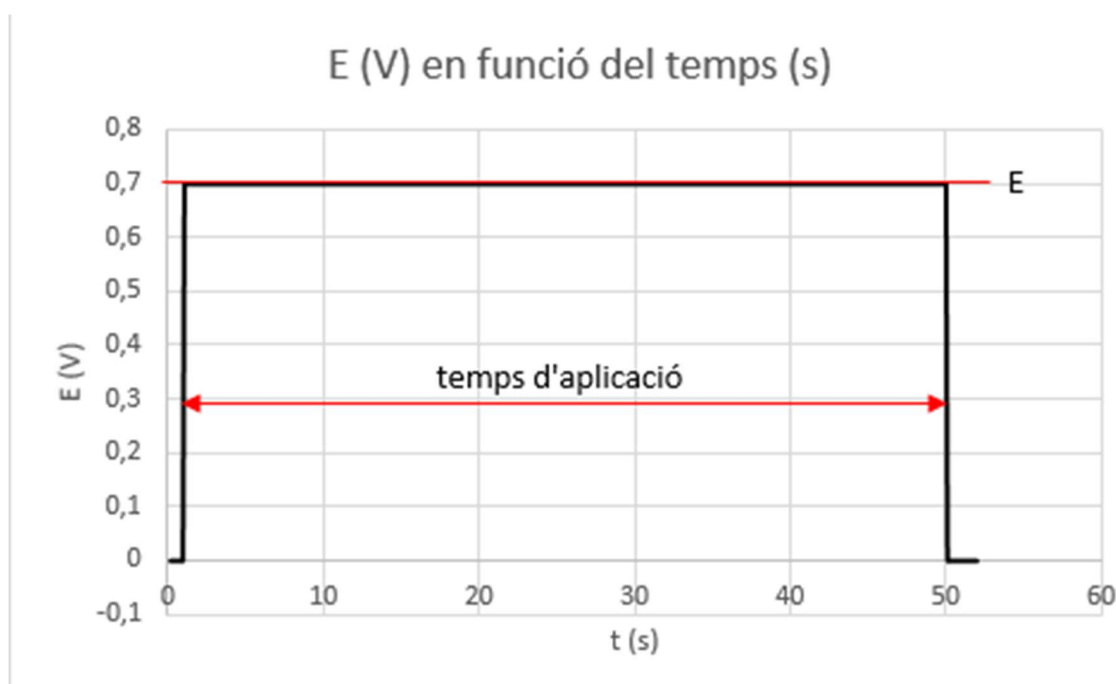
### 3.2. CRONOAMPEROMETRIA

Aquest mètode consisteix en aplicar un potencial ( $E$ ) constant en el temps a l'elèctrode de treball, durant un període determinat. Mentrestant, s'enregistra la corrent del sistema.

Aquest mètode s'usarà en aquest assaig amb tal de generar el polímer a partir d'una dissolució de monòmer i dipositar-lo en un elèctrode.

Al generar un potencial elèctric, l'elèctrode de treball excita les molècules de monòmer que es troben pròximes a ell, i les adhereix a la seva superfície. Aquestes molècules són oxidades i inicien el procés de polimerització, annexionant noves molècules a la cadena, formant així una capa de polímer que rodeja l'elèctrode.

Variant el temps d'aplicació i el potencial del sistema es pot variar la quantitat del polímer que es genera.



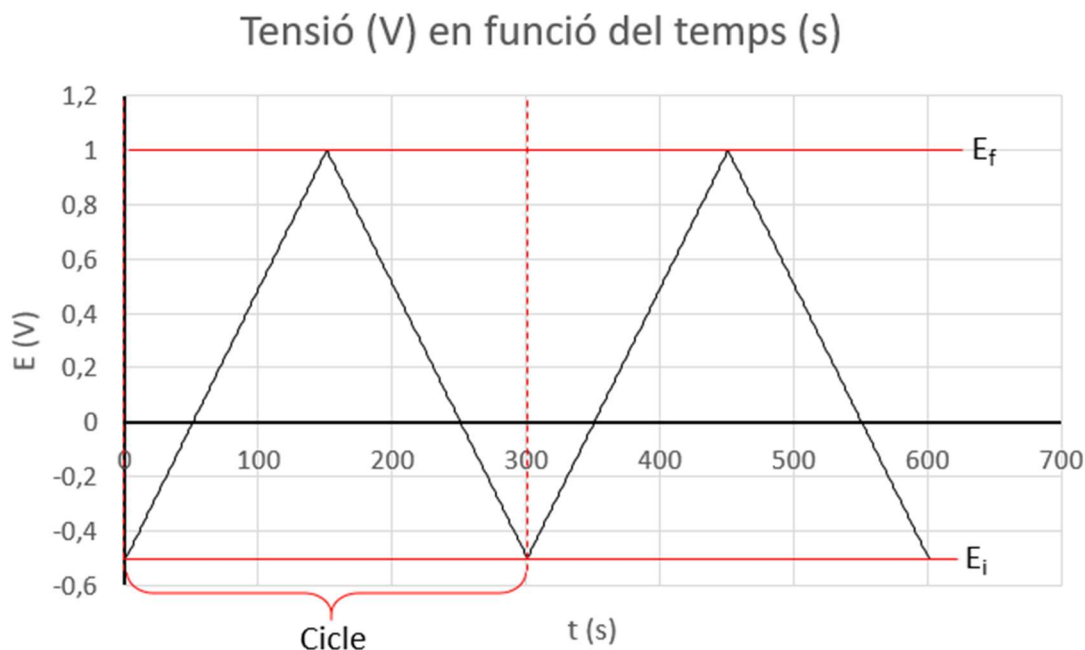
Gràfic 1 - Representació gràfica del potencial aplicat en una cronoamperometria en funció del temps

### 3.3. VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA

Aquest mètode consisteix en aplicar un escombrat de potencial, des d'un potencial inicial ( $E_i$ ) fins a un potencial final ( $E_f$ ) de manera lineal, enregistrant la corrent que travessa el sistema a cada punt. Posteriorment, es torna de  $E_f$  a  $E_i$  formant un escombrat triangular. Aquest cicle es repeteix un nombre determinat de vegades.

Anomenarem cicle a cada període en què el potencial va de  $E_i$  a  $E_f$  i de nou de  $E_f$  a  $E_i$ .

Al següent gràfic es pot observar clarament el funcionament de la voltamperometria cíclica.



Gràfic 2 - Representació gràfica del potencial aplicat en una ciclovoltamperometria en funció del temps

Aquest mètode s'usarà en aquest assaig amb dos objectius diferents: generar el polímer a partir d'una mescla que contindrà el monòmer i mesurar la seva resposta electroquímica un cop dipositat.

Al igual que en la cronovoltamperometria, el potencial del sistema excitarà les molècules de monòmer annexionant-les a la superfície de l'elèctrode, i aquestes a la seva vegada excitaran a altres molècules iniciant el procés de polimerització. Però a diferència d'aquesta, en la voltamperometria cíclica es poden observar determinats patrons relacionats amb el comportament del polímer.

A la hora de generar el polímer es realitzarà la voltamperometria cíclica a dos elèctrodes submergits en una dissolució de monòmer i perclorat de liti ( $\text{LiClO}_4$ ) en acetonitril a una concentració determinada, en una cel·la electroquímica segellada, l'aire de la qual haurà estat purgat amb gas  $\text{N}_2$ . Els paràmetres variables seran:  $E_i$ ,  $E_f$ , i el nombre de cicles als que serà exposada la mostra.

### 3.4. AFM

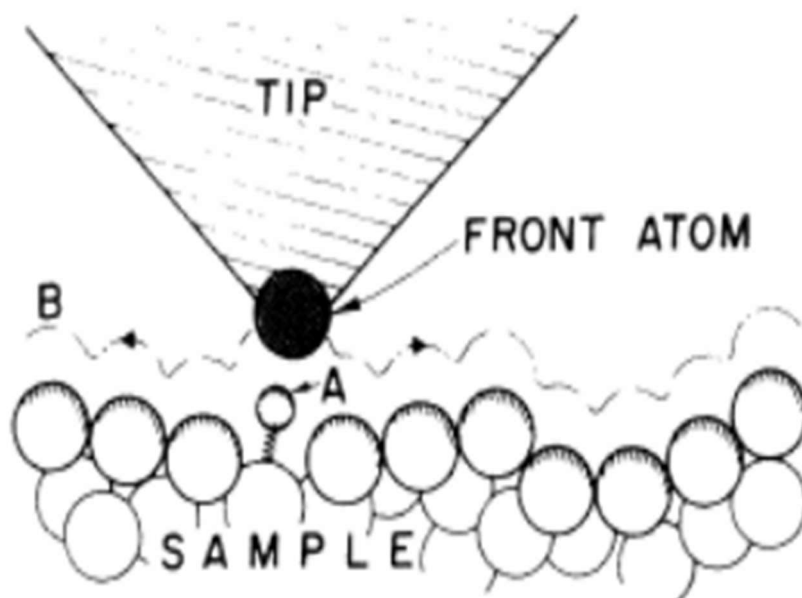
L'AFM (per les seves sigles en anglès, *atomic force microscopy*), és una tècnica relativament moderna, utilitzada típicament per a la caracterització de la superfície de diversos materials sense causar cap tipus de deformacions, taques o degradacions d'aquests. [1]

Aquesta tècnica és emprada als laboratoris per obtenir imatges de la superfície de polímers amb una resolució de  $10^{-10}\text{m}$ .

El funcionament de l'aparell és, a primera vista, simple: una punta mòbil (cantilever), puja i baixa, tocant la superfície del polímer. Aquesta punta es va desplaçant sobre la superfície del polímer, calculant la distància que puja o baixa la punta. Finalment, sabent l'alçada de cadascun dels punts de la superfície, es genera una imatge 2D o 3D que representa gràficament la topografia de la superfície.

El principi físic en què es fonamenta aquest aparell és en què, si es porta l'àtom més extrem del cantilever a la zona interatòmica de la superfície del polímer, la interacció de potencials atòmics crea una força que empeny el cantilever cap amunt. Gràcies a aquesta força, es mesura les irregularitats de la superfície i d'aquesta manera, aquesta es pot mapejar en forma d'imatge.

A la següent imatge es pot observar un esquema del funcionament de l'AFM:



Il·lustració 6 - Esquema visual del funcionament de l'AFM. A) Àtom més pròxim al FRONT ATOM B) Zona interatòmica entre el cantilever i la superfície del polímer. TIP) Punta/Cantilever. FRONT ATOM) Àtom més extrem del Cantilever. SAMPLE) En aquest cas, el polímer. Atomic Force Microscopy (AFM), Arvind Raman, Birck Nanotechnology Center, NASA Institute of Nanoelectronics and Computation (INAC)

#### Avantatges de l'AFM

- Aquesta tècnica produeix imatges amb molt alta resolució.
- Permet tenir imatges 3D de la superfície del material, però també permet tenir una imatge 2D de la secció de la superfície, cosa que resulta extremadament útil per mesurar la rugositat del material, la seva porositat, la profunditat dels socs, etc.
- L'AFM permet, no només aconseguir imatges del material, sinó veure altres propietats, com ara propietats ferromagnètiques o bé poder diferenciar entre fases de diferents composicions.
- L'AFM no provoca danys per radiació a la mostra.

#### Inconvenients de l'AFM

- És una tècnica molt complexa i sensible, i si la mostra està contaminada es poden comprometre els resultats.
- Per a materials molt tous, és possible que es provoquin danys a la mostra.
- La mostra es pren de forma molt lenta.

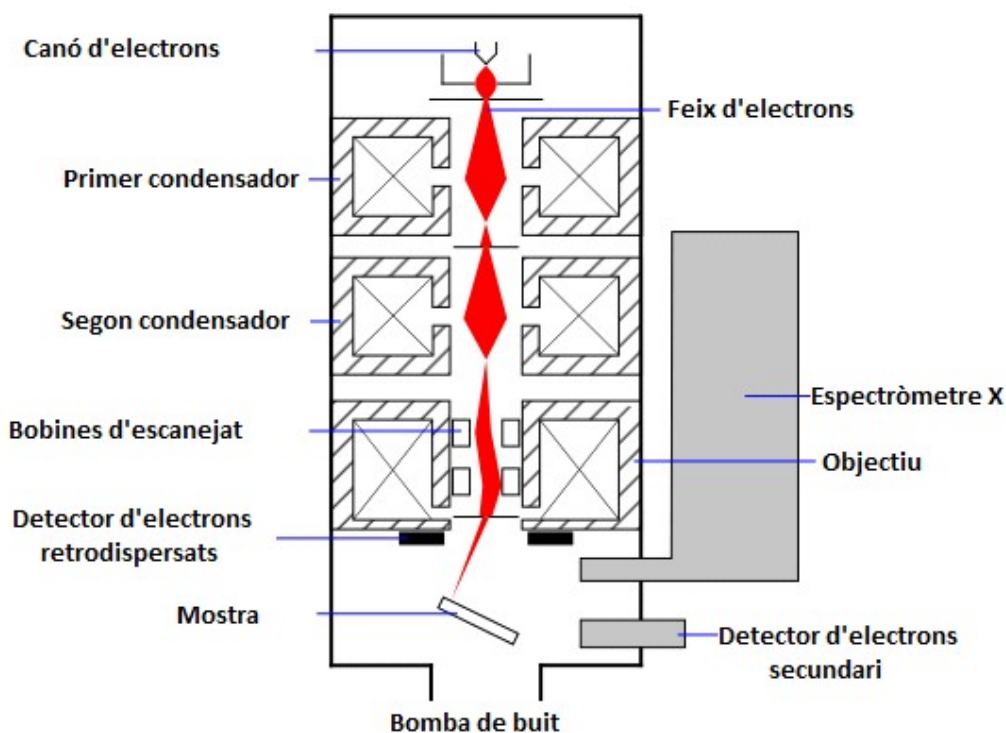
### 3.6. SEM

El SEM, per les seves sigles en anglès *Scanning Electron Microscope*, és un aparell de microscòpia utilitzat, al igual que l'AFM, per obtenir imatges nítides d'una superfície molt petita d'un material amb una definició destacable. Tot i que aquests dos mètodes presenten moltes similituds, també tenen moltes diferències. [12]

Mentre que la majoria de microscopis fan servir la llum per poder veure una superfície, per poder superar algunes de les limitacions que presenta la llum, el SEM utilitza els electrons per tal de generar una imatge.

A grans trets, el funcionament del SEM consisteix en enfocar un feix d'electrons contra la superfície a visualitzar d'un material. Aquest feix provoca una emissió de partícules tals com altres electrons i fotons, que seran recollits per un sensor per generar una imatge de fins a 10000 augments, una escala molt més petita del que permet cap microscopi òptic.

Una limitació d'aquest mètode és que la imatge generada pel SEM depèn de que hi hagi una interacció entre la superfície del material a estudiar amb el feix d'electrons, de manera que és necessari que el material sigui conductor elèctric. Gràcies a que l'objecte d'aquest estudi és un polímer conductor, això no és pas un problema. En cas de tractar amb un material no conductor, seria necessari aplicar un recobriment metàl·lic sobre el material.



Il·lustració 7 - Esquema dels elements d'un Microscopi d'escombrat d'electrons

#### *Avantatges del SEM*

- Es pot analitzar qualsevol tipus de mostra sòlida (conductora i no conductora).
- Es basa en la interacció amb la superfície, de manera que es pot analitzar una superfície opaca.
- Es pot crear una imatge de qualsevol pla de la mostra, rotant-la al suport.
- Permet mostrar una gran superfície o bé una superfície petita amb molts augments.
- És un procés molt ràpid.

#### *Inconvenients del SEM*

- Tot i tenir una bona resolució, no és el seu tret més destacable.
- Requereix recobrir les superfícies no conductores amb una pel·lícula de metall.
- Pot degradar la mostra per culpa del feix d'electrons.
- Només permet obtenir una imatge 2D (a diferència del AFM).



## **6. INSTRUMENTS I SUBSTÀNCIES QUÍMIQUES**





## 6.2. MATERIAL DE LABORATORI

A continuació s'enumeraran els materials bàsics de laboratori emprats en aquest treball. Aquesta llista servirà com a inventari dels materials necessaris per dur a terme aquesta investigació, i com a referència per a la valoració econòmica del projecte.

Estri	Quantitat
Espàtula	1
Matràs aforat 25 ml	1
Micropipeta 0,5-2 ml	1
Parafilm	1
Pera	1
Pipetes Pasteur (pack)	1
Vas de precipitats 50 ml	4
Vas de precipitats 100 ml	1
Suport universal de laboratori	1
Taps de goma	5

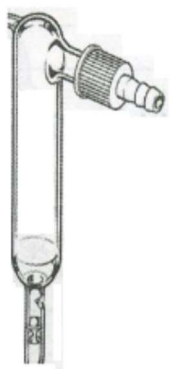
Taula 1 - Llista dels estris bàsics de laboratori emprats en aquest assaig, i la quantitat utilitzada

Els elements presentats a continuació són material específic per als experiments duts a terme en aquest treball.

### 6.2.1. Borbollador

El borbollador és un element de laboratori de vidre. Aquest estri té una sèrie d'entrades i sortides regulades per una clau de plàstic que permet bloquejar el pas del fluid que el travessa.

L'objectiu d'aquest aparell en aquest experiment és el de purgar l'atmosfera de la cel·la electrolítica. Un dels tubs d'aquest serà introduït per un dels orificis de la cel·la fins arribar a l'alçada del líquid. Un altre dels extrems d'aquest es connectarà a un tub que a la seva vegada estarà connectat a un tanc de nitrogen gas. Es farà passar aquest nitrogen pel borbollador, entrarà a la cel·la i desplaçarà l'oxigen a fora de la cel·la a través d'un altre orifici.



Il·lustració 8 - Borbollador

### 6.2.2. Cel·la electrolítica

La cel·la electrolítica és el recipient on es duren a terme les reaccions electroquímiques de l'experiment. Es tracta d'un recipient de vidre totalment segellat excepte per cinc orificis circulars que es troben a la part superior d'aquest en forma de creu. Aquests cinc orificis es faran servir per introduir els tres elèctrodes (l'elèctrode de treball, el contraelèctrode i l'elèctrode de referència) quan es vagi a realitzar un experiment.

El recipient s'omplirà amb el líquid de generació corresponent. L'aire restant serà substituït per nitrogen gas amb el borbollador (tal com s'ha explicat anteriorment), i s'introduiran els elèctrodes. Aquest conjunt serà el nostre sistema d'estudi.



*Il·lustració 9 - Cel·la electroquímica*

### 6.2.3. Elèctrodes

Els elèctrodes són unes vares de materials conductors que permeten transmetre les senyals elèctriques del potenciostat-galvanostat a la cel·la. Aquests elèctrodes aniran col·locats cada un a un dels orificis de la cel·la. Podem distingir tres elèctrodes amb diferents funcions:

- **Elèctrode de treball (working electrode, WE):** aquest elèctrode anirà connectat al cable marcat com a WE del potenciostat-galvanostat. Aquest constarà o bé d'una llarga làmina d'acer inoxidable (AISI 316) o bé d'un connector amb pinça de cocodrill enganxada a una petita làmina d'acer. En ambdós casos aquesta làmina d'acer serà la que es trobarà submergida en la mescla continguda per la cel·la. També és on es dipositarà el polímer un cop comenci el procés de generació (per CA o bé per CV). El motiu de que l'elèctrode sigui d'acer inoxidable és per tal d'evitar que s'oxidi l'elèctrode durant el procés de generació i així interfereixi en la generació del polímer.

Quan es facin proves amb el polímer ja generat, també serà el WE on col·locarem l'elèctrode amb el polímer dipositat.

- **Contraelèctrode (counter electrode, CE):** aquest elèctrode anirà connectat al cable marcat com a CE del potenciostat-galvanostat. Aquest, al igual que el WE, constarà o bé d'una llarga làmina d'acer inoxidable (AISI 316) o bé d'un connector amb pinça de cocodrill enganxada a una petita làmina d'acer. Aquest elèctrode servirà per tancar el circuit del potenciostat amb la cel·la. Tot i que en aquest elèctrode no s'hauria de dipositar cap polímer, és necessari que sigui ben netejat entre assajos, per evitar que s'hi pugui dipositar cap substància que pugui entorpir la conductivitat del material.

- **Elèctrode de referència (reference electrode, RE):** L'elèctrode de referència és un elèctrode de potencial conegut i constant que serveix com a punt de referència per tal de mesurar el potencial en què es troben els altres dos elèctrodes.

En aquest cas s'ha fet servir un elèctrode de Ag/AgCl amb una concentració de 3M. El qual té un potencial de 0,2V aproximadament en comparació amb l'elèctrode de platí-hidrogen.



Il·lustració 10 - Elèctrode de referència Ag/AgCl

### 6.3. APARELLS ELECTRÒNICS

#### 6.3.1. Potenciostat-galvanostat

Aquest dispositiu és un aparell electrònic amb dues funcions. Una és la d'aplicar tensions elèctriques en els elèctrodes (i per tant a la cel·la electrolítica), o bé constants, o bé variables en el temps, fàcilment programables des del software NOVA. I l'altra és la d'enregistrar valors de la corrent elèctrica en el sistema, la càrrega emmagatzemada, la potència consumida i altres variables.

El potenciostat anirà connectat a l'ordinador mitjançant un cable USB. Per l'altra banda presentarà uns cables, anteriorment esmentats, marcats com a WE, CE i RE, acabats en un connector de banana que seran connectats als seus respectius elèctrodes.

El model utilitzat per a aquest projecte és el Metrohm Autolab B.V. PGSTAT 204. Aquest aparell està governat pel software NOVA, amb el qual es programaran els processos de CA i CV explicats anteriorment.



Il·lustració 11 - Potenciostat-Galvanostat PGSTAT 204

### 6.3.2. Software NOVA

Aquest programa informàtic és des del qual es controla el potenciostat. Consta d'una interfície d'usuari molt intuïtiva, en la que fàcilment es poden identificar totes les funcions que pot realitzar l'aparell, i es poden programar en forma de cadena per dissenyar els processos desitjats.

### 6.3.3. Balança analítica

Aquest aparell, utilitzat de forma comú a molts laboratoris, és una balança electrònica capaç de pesar amb una precisió de l'ordre dels  $10^{-4}$ g. Aquesta balança està recoberta per parets i per un sostre de vidre, per evitar qualsevol alteració de la mesura.

La farem servir per pesar els reactius sòlids en forma de pols, com ara el perclorat de liti o bé el mCEDOT, netejant-la amb un pinzell abans i després de cada mesura, per tal d'evitar les restes d'altres mesures que puguin afectar a les nostres mesures.



*Il·lustració 12 - Balança analítica*

### 6.3.4. Microbalança

Una microbalança és una balança analítica de gran precisió, de l'ordre dels  $10^{-6}$ g i que servirà per realitzar mesures de massa extremadament petites. En aquest cas servirà per a calcular la quantitat de polímer que es dipositarà a l'elèctrode.

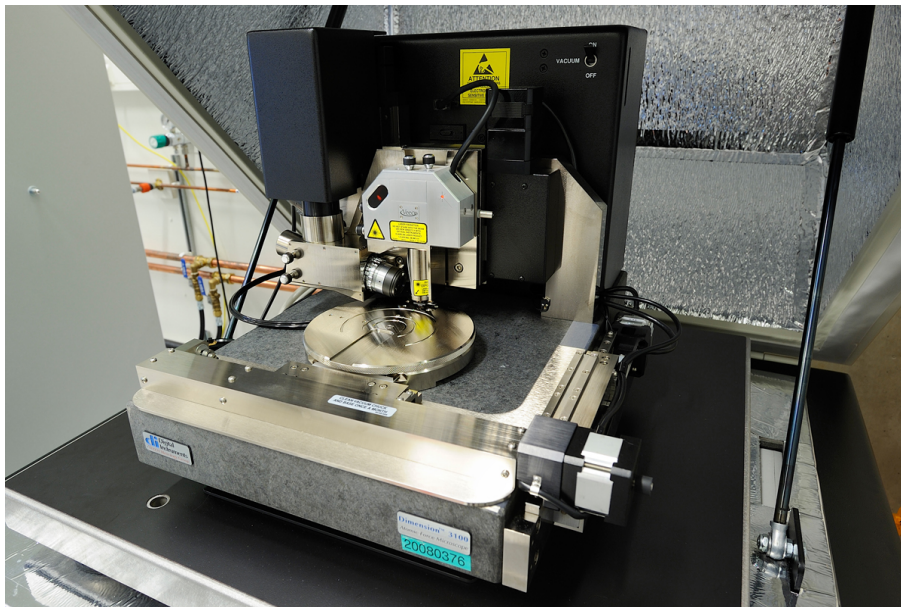
Primerament es pesarà l'elèctrode sense cap tipus de dipòsit, i un cop generat el polímer, tornarem a pesar-lo i calcularem la diferència.



*Il·lustració 13 - Microbalança*

#### 6.3.5. Microscopi de forces atòmiques (AFM)

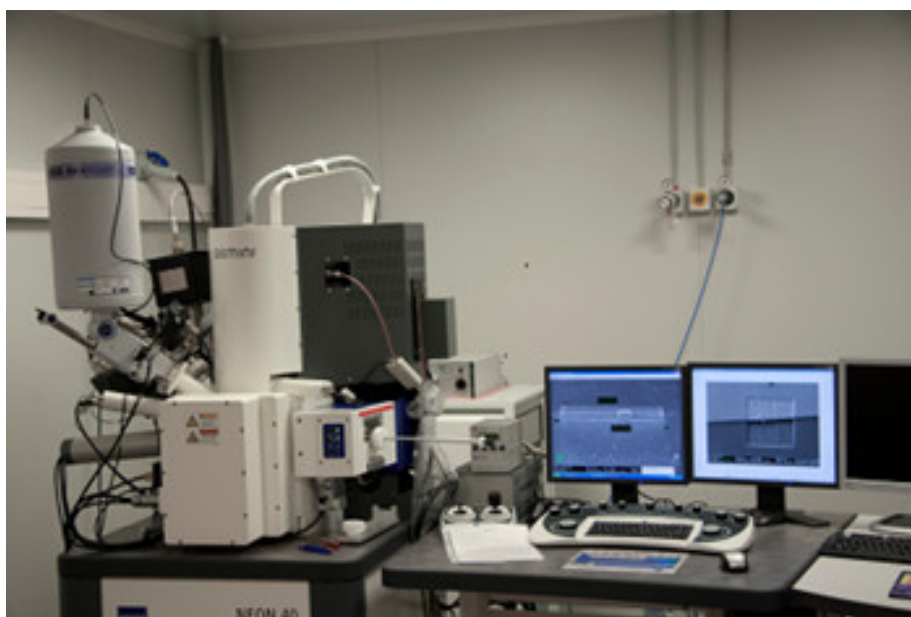
Aquest aparell servirà per estudiar la superfície dels films de polímer en magnituds de superfície molt petites i amb gran qualitat de detall mitjançant AFM. El model utilitzat per a aquest treball és el Veeco Dimension 3100, situat al Centre de Recerca en Tecnologia Multiescala de Barcelona (UPC).



*Il·lustració 14 - Microscopi de forces atòmiques Veeco Dimension 3100*

#### 6.3.6. Microscopi electrònic d'escombrat (SEM)

Aquest aparell es farà servir per a la realització del SEM de la superfície del polímer. El model utilitzat serà el Focused Ion Beam Zeiss Neon40, també situat al Centre de Recerca en Tecnologia Multiescala de Barcelona (UPC).



*Il·lustració 15 - Microscopi electrònic d'escombrat Focused Ion Beam Zeiss Neon40*

## 6.5. SUBSTÀNCIES I REACTIUS



### 6.5.1. Perclorat de liti

El perclorat de liti és una sal inorgànica que funcionarà com a agent dopant en la síntesi dels polímers en aquest treball, així com d'electròlit a la dissolució en diverses de les proves que es realitzaran.

<b>Nom</b>	Perclorat de liti
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{LiClO}_4$
<b>Pes molecular</b>	106,39 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	430°C
<b>Punt de fusió</b>	236°C
<b>Densitat</b>	2,42 g/cm <sup>3</sup>

Taula 2 - Propietats físiques del Perclorat de liti

El perclorat de liti s'emmagatzemarà en una estufa a 70°C en un vas de precipitats. Degut a la seva capacitat higroscòpica, cal mantenir-lo a temperatures elevades, de manera que no absorbeixi molècules d'aigua de l'ambient.

	Comburent
	Irritant
<b>Frases de seguretat H i P</b>	H272 Pot provocar un incendi; comburent H315 Provoca irritació cutània H319 Provoca irritació ocular greu H335 Pot irritar les vies respiratòries

Taula 3 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del perclorat de liti


### 6.5.3. 3,4-etilendioxitiofè (EDOT)

Monòmer heterocíclic en estat líquid que s'utilitzarà tant en la formació del PmcEDOT com en el dipòsit de PEDOT per tal de comparar les seves característiques.

<b>Nom</b>	3,4-etilendioxitiofè
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S
<b>Pes molecular</b>	142,18 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	193 °C
<b>Punt de fusió</b>	-
<b>Densitat</b>	1,331 g/ml

Taula 4 - Propietats físiques de l'EDOT

Aquesta substància s'emmagatzemarà en una nevera a uns 4°C, per tal d'evitar que es deteriori.

	Toxicitat aguda
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H302 Perillós si és ingerit  H311 Tòxic en contacte amb la pell  H319 Provoca irritació ocular greu</p> <p>P280 Portar guants, roba i protecció ocular adequats  P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls: Netejar amb aigua durant uns minuts. Retirar lents de contacte si hi fossin, i tornar a netejar amb aigua  P312 Trucar a un centre de toxicologia en cas de trobar-se malament</p>

Taula 5 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'EDOT





## 6.5.5. Acetonitril

Compost orgànic en estat líquid que servirà com a dissolvent en les dissolucions que ocuparan la cel·la electroquímica. També servirà de medi d'emmagatzematge dels elèctrodes amb polímer dipositat, preservant el film.

<b>Nom</b>	Acetonitril
<b>Fórmula empírica</b>	CH <sub>3</sub> CN
<b>Pes molecular</b>	41,05 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	82°C
<b>Punt de fusió</b>	-45°C
<b>Densitat</b>	0,788 g/ml

Taula 6 - Propietats físiques de l'acetonitril

Aquest compost s'emmagatzemarà a la seva ampolla correctament tapada, degut a la seva elevada volatilitat.

	Inflamable
	Irritant
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H225 Líquid i vapor altament inflamables  H302+H312+H332 Nociu si és ingerit, inhalat o entra en contacte amb la pell  H319 Causa una important irritació ocular</p> <p>P210 Mantenir allunyat de qualsevol flama  P261 Evitar el seu contacte amb fums, gasos, vapors o esprais  P280 Portar la protecció adequada (guants, roba i ulls)  P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls: Netejar amb aigua durant uns minuts. Retirar lents de contacte si hi fossin, i tornar a netejar amb aigua  P370+P378 En cas de foc, extingir  P403+P235 Emmagatzemar en un lloc ben ventilat i mantenir fresc</p>

Taula 7 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'acetonitril







## 6.5.7. 4,4'-dibromobifenil

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	4,4'-dibromobifenil
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$
<b>Pes molecular</b>	312 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	355-360°C
<b>Punt de fusió</b>	163-165°C
<b>Densitat</b>	-

Taula 8 - Propietats físiques del 4,4'-dibromobifenil

	Irritant
	Cancerigen
	Corrosiu
	Perjudicial per al medi ambient
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H302 Perillós si és ingerit  H315 Causa irritació de la pell  H318 Causa greus danys oculars  H319 Causa greu irritació ocular  H335 Pot causar irritació respiratòria  H336 Pot causar somnolència o marejos  H351 Se sospita que pot causar càncer  H373 Pot causar danys als òrgans si hi ha exposició repetida o prolongada  H402 Nociu per a la vida aquàtica  H410 Molt tòxic per a la vida aquàtica amb efectes de llarga durada</p> <p>P261 Evitar respirar gasos/vapors/esprai  P273 Evitar alliberar-lo al medi ambient  P280 Utilitzar roba i estris de protecció adequats  P281 Fer servir estris de protecció personal necessaris  P304+P340 En cas d'inhalació, portar a la víctima a l'aire fresc i col·locar-se en posició còmode per respirar  P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls, netejar amb aigua durant uns minuts  P405 Emmagatzemar ben tancat  P501 Eliminar els residus correctament</p>



Taula 9 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del 4,4'-dibromobifenil

## 6.5.8. Àcid acètic glacial

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Àcid Acètic
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
<b>Pes molecular</b>	60.05 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	118°C
<b>Punt de fusió</b>	17°C
<b>Densitat</b>	1049 g/cm <sup>3</sup>

Taula 10 - Propietats físiques de l'àcid acètic

	Inflamable
	Corrosiu
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H226 Líquid i vapor inflamables  H314 Provoca cremades de pell i ulls greus  H402 Perillós per a la vida aquàtica</p> <p>P210 Allunyar de la calor, espurnes, flames obertes, superfícies calentes, etc.  P233 Mantenir el contenidor ben tancat  P241 Utilitzar equipament a prova d'explosions  P242 Utilitzar equipament lliure d'espurnes  P243 Prendre mesures de precaució contra descàrregues estàtiques  P260 No respirar els vapors  P264 Netejar la pell exposada després del seu ús  P273 Evitar alliberar-lo al medi ambient  P280 Portar roba, guants i protecció ocular adequades  P301+P330+P331 De ser ingerit, netejar la boca amb aigua abundant. No induir el vòmit  P303+P361+P353 En cas d'entrar en contacte amb la pell, retirar tota la roba contaminada i netejar la pell amb aigua abundant  P304+P340 En cas de ser inhalat portar a la víctima a l'aire fresc en posició còmode per respirar  P305+P351+P338 En cas d'entrar en contacte amb els ulls, netejar amb aigua durant uns quants minuts  P310 Immediatament trucar a un centre de toxicologia  P363 Netejar la roba contaminada abans de reutilitzar  P370+P378 En cas de foc utilitzar pols de CO<sub>2</sub> o espuma resistent a l'alcohol per extinguir  P403+P235 Emmagatzemar en un lloc ben ventilat i fresc  P405 Emmagatzemar ben tancat  P501 Utilitzar contenidors adequats, subjectes a les regulacions locals i estatals</p>



Taula 11 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'àcid acètic

### 6.5.9. Àcid nítric

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Àcid nítric
<b>Fórmula empírica</b>	HNO <sub>3</sub>
<b>Pes molecular</b>	63,01 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	121°C
<b>Punt de fusió</b>	-41,6°C
<b>Densitat</b>	1,51 g/cm <sup>3</sup>

Taula 12 - Propietats físiques de l'àcid nítric

	Corrosiu
	Comburent
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H290 Pot ser corrosiu pels metalls H314 Provoca danys greus a la pell i als ulls</p> <p>P234 Guardar només al contenidor original P260 No respirar els vapors P264 Netejar la pell exposada després de fer servir P280 Portar guants, roba i protecció ocular i facial adequats P301+P330+P331 Si és ingerit, netejar la boca. No induir el vòmit P303+P361+P353 En cas de contacte amb la pell, retirar tota la roba contaminada. Netejar amb aigua abundant P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls, netejar abundantment amb aigua P310 Trucar immediatament a un centre de toxicologia P363 Netejar la roba contaminada abans de reutilitzar P390 En cas d'esquitxada, netejar per prevenir danys materials P405 Emmagatzemar ben tancat P406 Emmagatzemar en un contenidor resistent P501 Emmagatzemar en un contenidor subjecte a la legislació local i estatal</p>

Taula 13 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'àcid nítric

## 6.5.11. Àcid sulfúric

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Àcid sulfúric
<b>Fórmula empírica</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Pes molecular</b>	98,08 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	337°C
<b>Punt de fusió</b>	10°C
<b>Densitat</b>	1,84 g/cm <sup>3</sup>

Taula 14 - Propietats físiques de l'àcid sulfúric

	Irritant
	Cancerígen
	Corrosiu
	Toxicitat aguda
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H314 Provoca greus cremades a la pell i danys oculars</p> <p>P260 No respirar els vapors</p> <p>P264 Netejar la pell exposada després de fer servir</p> <p>P280 Portar guants, roba i protecció ocular i facial adequats</p> <p>P301+P330+P331 Si és ingerit, netejar la boca. No induir el vòmit</p> <p>P303+P361+P353 En cas de contacte amb la pell, retirar tota la roba contaminada. Netejar amb aigua abundant</p> <p>P304+P340 En cas de ser inhalat portar a la víctima a l'aire fresc en posició còmode per respirar</p> <p>P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls, netejar abundantment amb aigua</p> <p>P310 Trucar immediatament a un centre de toxicologia</p> <p>P363 Netejar la roba contaminada abans de reutilitzar</p> <p>P405 Emmagatzemar ben tancat</p> <p>P501 Utilitzar contenidors adequats, subjectes a les regulacions locals i estatals</p>



Taula 15 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'àcid sulfúric

## 6.5.13. Trietil fosfit

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Trietil fosfit
<b>Fórmula empírica</b>	$(C_2H_5O)_3P$
<b>Pes molecular</b>	166,16 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	156°C
<b>Punt de fusió</b>	-70°C
<b>Densitat</b>	0,969 g/ml

Taula 16 - Propietats físiques del trietil fosfit

	Inflamable
	Irritant
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H226 Líquid i vapor inflamables  H317 Pot provocar una reacció al·lèrgica a la pell  H412 Nociu per als organismes aquàtics, amb efectes nocius perllongats</p> <p>P210 Mantenir allunyat de qualsevol flama  P262 Evitar el seu contacte amb els ulls, la pell i la roba  P273 Evitar la seva alliberació al medi ambient  P280 Portar la protecció adequada (guants, roba i ulls)  P302+P352 En cas de contacte amb la pell netejar amb aigua i sabó abundants</p>


Taula 17 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del trietil fosfit

## 6.5.15. Hidrur de sodi

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Hidrur de sodi
<b>Fórmula empírica</b>	NaH
<b>Pes molecular</b>	24 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	-
<b>Punt de fusió</b>	800°C
<b>Densitat</b>	1,396 g/cm <sup>3</sup>

Taula 18 - Propietats físiques de l'hidrur de sodi

	Corrosiu
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H290 Pot ser corrosiu pels metalls H314 Provoca danys greus a la pell i als ulls</p> <p>P280 Portar guants, roba i protecció ocular i facial adequats P301+P330+P331 Si és ingerit, netejar la boca. No induir el vòmit P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls, netejar abundantment amb aigua P308 En cas d'exposició manifesta trucar immediatament a un centre de toxicologia</p>




Taula 19 - Pictogrames i frases de seguretat H i P de l'hidrur de sodi

### 6.5.17. Iodur de metil

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Iodur de metil
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{CH}_3\text{I}$
<b>Pes molecular</b>	141,94 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	42°C
<b>Punt de fusió</b>	-66°C
<b>Densitat</b>	2,28 g/cm <sup>3</sup>

Taula 20 - Propietats físiques del iodur de metil

	Cancerigen
	Toxicitat aguda
	Perjudicial pel medi ambient
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H301 + H331: Tòxic si és ingerit o inhalat  H312: Nociu en contacte amb la pell  H315: Causa irritació de la pell  H319: Causa irritació ocular greu  H335: Pot causar irritació respiratòria  H351: Se sospita que pot causar càncer  H410: Molt tòxica per a la vida aquàtica amb efectes perllongats</p> <p>P273: Evitar abocar a l'ambient  P302 + P352: En cas de contacte amb la pell: netejar amb aigua abundant  P304 + P340: Si és inhalat, portar a la víctima a un lloc amb aire fresc i posar-la en una posició còmode per respirar  P305 + P351 + P338: En cas de contacte amb els ulls netejar amb aigua durant uns minuts  P308 + P310: Si s'hi ha exposat, trucar immediatament a un centre de toxicologia</p>

Taula 21 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del iodur de metil

## 6.5.19. THF

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Tetrahidrofurà
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<b>Pes molecular</b>	72,11 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	65°C
<b>Punt de fusió</b>	-108°C
<b>Densitat</b>	0,889 g/mL

Taula 22 - Propietats físiques del THF

	Cancerigen
	Inflamable
	Toxicitat per inhalació
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H225 Líquid i vapor altament inflamables  H302 Perillós si és ingerit  H319 Provoca irritació ocular greu  H335 Pot irritar les vies respiratòries  H351 Se sospita que pot causar càncer</p> <p>P210 Mantenir allunyat de qualsevol flama  P280 Portar guants, roba i protecció ocular adequats  P301+P312+P330 Si és ingerit: netejar la boca. Trucar a un centre de toxicologia  P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls: Netejar amb aigua durant uns minuts. Retirar lents de contacte si hi fossin, i tornar a netejar amb aigua  P370+P378 En cas de foc, extingir  P403+P235 Emmagatzemar en un lloc ben ventilat i mantenir fresc</p>

Taula 23 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del THF








## 6.5.21. n-butil-liti

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	n-Butil-Liti
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$
<b>Pes molecular</b>	64,06 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	Es descompon
<b>Punt de fusió</b>	-76°C
<b>Densitat</b>	0,68 g/cm <sup>3</sup>

Taula 24 - Propietats físiques del n-butil-liti

	Cancerigen
	Inflamable
	Toxicitat per inhalació
	Corrosiu
	Perjudicial pel medi ambient
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H225 Líquid i vapor altament inflamables</p> <p>H250 Es forma foc en contacte directe amb l'aire</p> <p>H261 En contacte amb aigua allibera un gas inflamable</p> <p>H304 Pot ser letal en cas de ser ingerit</p> <p>H361 Se sospita que pot afectar a la fertilitat o a un nen no-nat</p> <p>H373 Pot causar danys als òrgans en cas d'exposició repetida o perllongada</p> <p>H411 Tòxic per a la vida aquàtica amb efectes perllongats</p> <p>P210 Mantenir allunyat de qualsevol flama</p> <p>P222 Evitar el seu contacte amb l'aire</p> <p>P231+P232 Manejar amb gas inert</p> <p>P261 Evitar el seu contacte amb fums, gasos, vapors o esprais</p> <p>P273 Evitar alliberar-lo al medi ambient</p> <p>P422 Emmagatzemar a un lloc sec</p>






Taula 25 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del n-butil-liti

## 6.5.22. Clorur de tributil estany

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Tributil Estany
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> Sn
<b>Pes molecular</b>	291,06 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	80°C
<b>Punt de fusió</b>	0°C
<b>Densitat</b>	1,082 g/mL

Taula 26 - Propietats físiques del clorur de tributil estany

	Cancerigen
	Inflamable
	Toxicitat per inhalació
	Toxicitat aguda
	Perjudicial pel medi ambient
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H225 Líquid i vapor altament inflamables  H304 Pot ser letal en cas de ser ingerit  H312 Nociu en contacte amb la pell  H315 Provoca irritació cutània  H319 Provoca greu irritació ocular  H336 Pot causar somnolència o marejos  H372 Provoca danys greus als òrgans per exposició repetida o perllongada  H400 Molt tòxic per a la vida aquàtica  H410 Tòxic per a la vida aquàtica amb efectes perllongats</p> <p>P210 Mantenir allunyat de qualsevol flama  P260 No respirar el fum, gas, vapors o esprai  P261 Evitar el seu contacte amb fums, gasos, vapors o esprais  P273 Evitar alliberar-lo al medi ambient  P280 Portar guants, roba i protecció ocular adequats  P314 En cas de trobar-se malament, buscar ajuda mèdica  P301+P310 En cas de ser ingerit: trucar immediatament a un centre de toxicologia  P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls: netejar amb aigua durant uns minuts  P405 Emmagatzemar ben tancat  P501 Disposar els residus a un contenidor adequat</p>



Taula 27 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del clorur de tributil estany

## 6.5.23. Diclorometà

Reactiu que s'usarà per a la formació del monòmer mcEDOT.

<b>Nom</b>	Diclorometà
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>Pes molecular</b>	84,93 g/mol
<b>Punt d'ebullició</b>	39,8°C
<b>Punt de fusió</b>	-97°C
<b>Densitat</b>	1,325 g/mL

Taula 28 - Propietats físiques del diclorometà

	Cancerigen
	Irritant
<b>Frases de seguretat H i P</b>	<p>H315 Provoca irritació cutània  H319 Provoca irritació ocular greu  H335 Pot irritar les vies respiratòries  H336 Pot provocar marejos o somnolència  H351 Se sospita que pot provocar càncer  H373 Pot causar danys als òrgans en cas d'exposició prolongada o repetida</p> <p>P201 Obtenir instruccions especial abans de fer servir  P202 No fer servir fins que s'hagin pres totes les precaucions de seguretat adequades  P260 No respirar pols, fum, gas o esprais  P264 Netejar la pell després de fer servir  P271 Només fer servir en un espai obert i ben ventilat  P280 Portar protecció adequada (guants, protecció ocular)  P302+P352 En cas de contacte amb la pell netejar amb aigua i sabó abundants  P304+P340 En cas de ser inhalat portar la víctima a l'aire fresc i mantenir-lo en una posició còmode per respirar  P305+P351+P338 En cas de contacte amb els ulls netejar amb aigua durant uns minuts  P308+P313 En cas d'exposició, buscar atenció mèdica  P321 Tractament específic  P332+P313 En cas d'irritació de la pell: Rebre atenció mèdica  P337+P313 En cas d'irritació ocular: Rebre atenció mèdica  P362 Retirar i netejar la roba contaminada després del seu ús  P403+P233 Emmagatzemar en un lloc ben ventilat. Mantenir el contenidor correctament tancat  P405 Emmagatzemar ben tancat  P501 Disposar els residus a una planta de tractament de residus adequada</p>

Taula 29 - Pictogrames i frases de seguretat H i P del diclorometà



## 8. MÈTODE EXPERIMENTAL



## 8.2. ESQUEMA GENERAL DE MUNTATGE

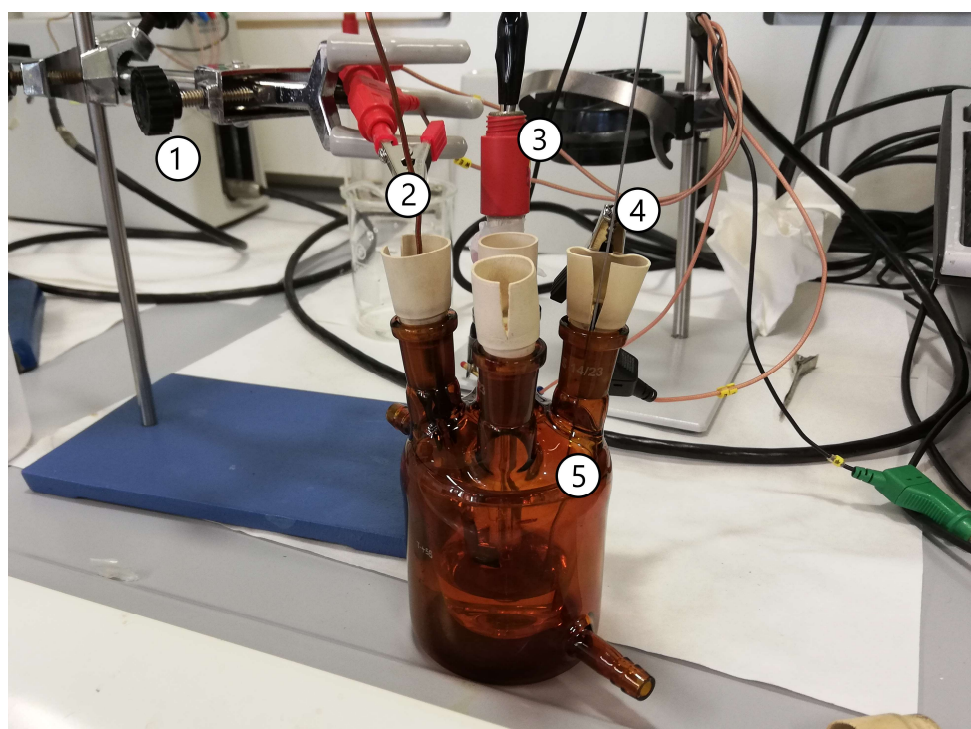
Totes les proves que impliquin la generació del polímer o bé l'ús del potenciostat-galvanostat, seguiran un esquema de muntatge similar (si no igual).

Tal com es pot observar a la **Il·lustració 16**, el muntatge consta d'una cel·la electrolítica, amb un contingut en dues fases: una fase líquida amb el líquid de treball (acetonitril amb perclorat de liti i el monòmer, i la mateixa solució sense monòmer per als assajos amb el polímer ja generat), i una fase gasosa que consistirà en una atmosfera inert de nitrogen gas.

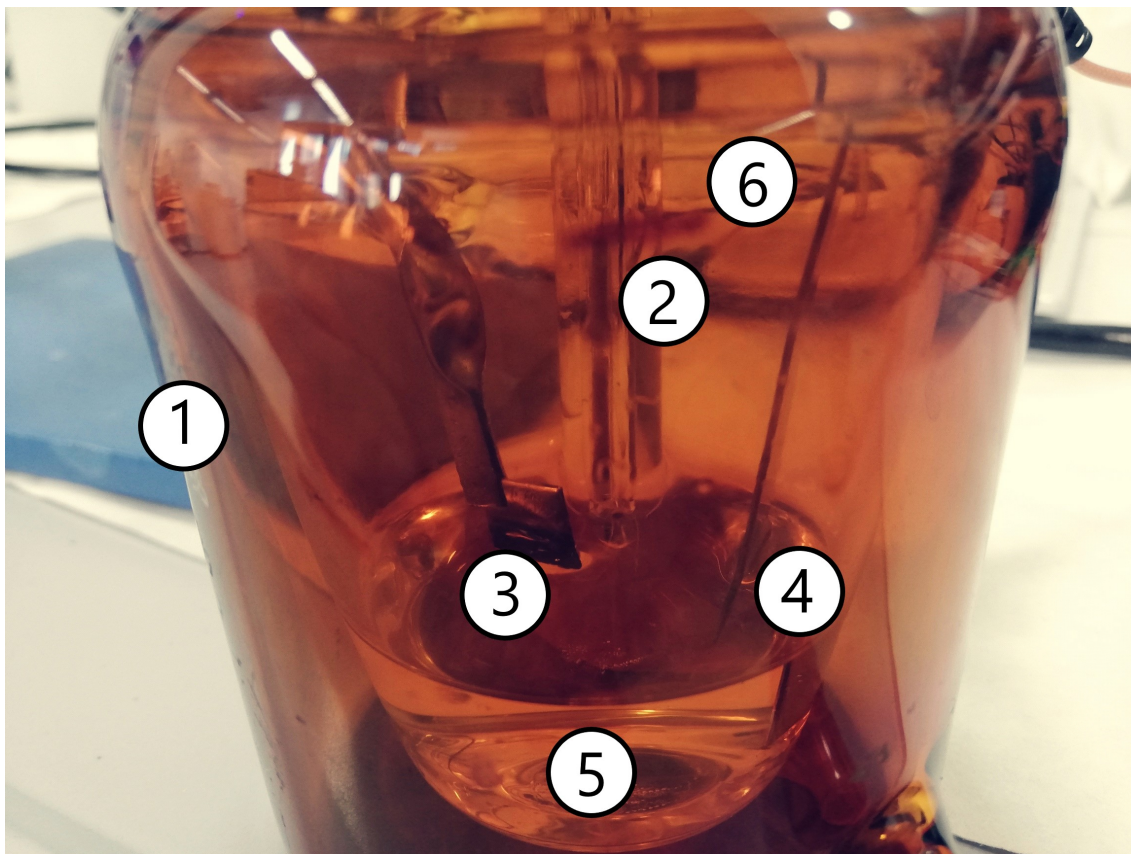
Dins la cel·la es poden trobar els tres elèctrodes, submergits parcialment en el líquid. La cel·la estarà totalment segellada. Els elèctrodes estaran connectats als cables del potenciostat-galvanostat, cadascun al seu born corresponent (WE, CE i RE). Això es pot percebre millor a la **Il·lustració 17**.

El potenciostat estarà connectat a un ordinador mitjançant un connector USB.

El control del potenciostat es durà a terme mitjançant l'ordinador, on quedaran enregistrades també totes les dades dels resultats.



*Il·lustració 16 - Esquema de muntatge general. 1) Potenciostat-Galvanostat 2) Connexió elèctrode de treball (WE) 3) Connexió elèctrode de referència (RE) 4) Connexió contraelèctrode (CE) 5) Cel·la electroquímica*



*Il·lustració 17 - Detall del muntatge interior de la cel·la. 1) Cel·la electroquímica 2) Elèctrode de referència Ag/AgCl 3) Elèctrode de treball amb polímer dipositat 4) Contraelèctrode 5) Fase líquida: Solució de monòmer i perclorat de liti en acetonitril 6) Fase gasosa: atmosfera purgada amb N<sub>2</sub> gas*

### 8.3. PREPARACIÓ DE LES SOLUCIONS DE TREBALL

En essència, per als assajos d'aquest treball farem servir tres solucions: Una amb la qual generarem el PmcEDOT, formada per mcEDOT i perclorat de liti dissolts en acetonitril, una amb la que generarem el PEDOT, formada per EDOT i perclorat de liti dissolts en acetonitril, i una tercera solució que servirà per realitzar proves electroquímiques als polímers que constarà només de perclorat de liti i acetonitril.

La concentració que s'ha fet servir per al mcEDOT és la màxima que s'ha aconseguit sense que precipiti a temperatura ambient:  $10^{-3}\text{M}$ . La concentració per al PEDOT és la mateixa, per tal de facilitar la comparació entre les seves característiques. També s'ha emprat la mateixa quantitat de perclorat de liti a ambdues solucions pel mateix motiu.



### Solució per a la formació de PmcEDOT (25 ml)

#### Composició:

- mcEDOT  $10^{-3}M$   

$$10^{-3}M = \frac{n_{mcEDOT}}{0,025L}$$

$$n_{mcEDOT} = 0,025L \cdot 10^{-3}M = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol mcEDOT}$$

$$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol mcEDOT} \cdot \frac{461,549 \text{ g mcEDOT}}{1 \text{ mol mcEDOT}} = 0,0115 \text{ g mcEDOT}$$
- LiClO<sub>4</sub> 0,1M  

$$0,1 M = \frac{n_{LiClO_4}}{0,025L}$$

$$n_{LiClO_4} = 0,025L \cdot 0,1M = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol LiClO}_4$$

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol LiClO}_4 \cdot \frac{106,39 \text{ g LiClO}_4}{1 \text{ mol LiClO}_4} = 0,2659 \text{ g LiClO}_4$$
- Enrasat a 25ml amb acetonitril (CH<sub>3</sub>CN)

#### Preparació de la dissolució:

Es pesaran 0,2659g de LiClO<sub>4</sub> (Aquest LiClO<sub>4</sub> haurà estat emmagatzemat a un forn a 70°C per evitar que absorbeixi molècules d'aigua de l'ambient, degut a la seva alta capacitat higroscòpica) a la bàscula de precisió. Aquest LiClO<sub>4</sub> serà dipositat en un matràs aforat de 25ml. Posteriorment, es pesaran 0,0115g de mcEDOT també a la bàscula de precisió. Després, s'enrasarà el matràs aforat amb acetonitril. Finalment s'agitarà bé la mescla per garantir que els soluts estan ben dissolts.

### Solució per a la formació de PEDOT (25 ml)

#### Composició:

- EDOT  $10^{-3}M$   

$$10^{-3}M = \frac{n_{EDOT}}{0,025L}$$

$$n_{mcEDOT} = 0,025L \cdot 10^{-3}M = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol EDOT}$$

$$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol EDOT} \cdot \frac{142,18 \text{ g EDOT}}{1 \text{ mol EDOT}} = 0,00355 \text{ g EDOT}$$

$$0,00355 \text{ g EDOT} \cdot \frac{10^{-3} L EDOT}{1,331 \text{ g EDOT}} = 2,667 \cdot 10^{-6} L EDOT$$
- LiClO<sub>4</sub> 0,1M  

$$0,1 M = \frac{n_{LiClO_4}}{0,025L}$$

$$n_{LiClO_4} = 0,025L \cdot 0,1M = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol LiClO}_4$$

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol LiClO}_4 \cdot \frac{106,39 \text{ g LiClO}_4}{1 \text{ mol LiClO}_4} = 0,2659 \text{ g LiClO}_4$$
- Enrasat a 25ml amb acetonitril (CH<sub>3</sub>CN)

*Preparació de la dissolució:*

Es pesaran 0,2659g de  $\text{LiClO}_4$  a la bàscula de precisió. Aquest  $\text{LiClO}_4$  serà dipositat en un matràs aforat de 25ml. Posteriorment es pipetejaran 2,667 $\mu\text{l}$  de EDOT (que haurà estat emmagatzemat a una nevera a +4°C per evitar la seva degradació) mitjançant una micropipeta, i aquests es dipositaran al mateix matràs. Després s'enrasarà el matràs amb acetonitril. Finalment s'agitarà bé la mescla per garantir que els soluts estan ben dissolts.

## Solució per als assajos sense generació de polímer

*Composició:*

- $\text{LiClO}_4$  0,1M

$$0,1 \text{ M} = \frac{n_{\text{LiClO}_4}}{0,025 \text{ L}}$$

$$n_{\text{LiClO}_4} = 0,025 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol LiClO}_4$$

$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol LiClO}_4 \cdot \frac{106,39 \text{ g LiClO}_4}{1 \text{ mol LiClO}_4} = 0,2659 \text{ g LiClO}_4$$

- Enrasat a 25ml amb acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

*Preparació de la dissolució:*

Es pesaran 0,2659g de  $\text{LiClO}_4$  a la bàscula de precisió. Aquest  $\text{LiClO}_4$  serà dipositat en un matràs aforat de 25ml. Després s'enrasarà el matràs amb acetonitril. Finalment s'agitarà bé la mescla per garantir que els soluts estan ben dissolts.

## 8.4. PREPARACIÓ DEL MUNTATGE

1. S'abocarà tot el contingut del matràs amb la mescla de treball a dins de la cel·la electroquímica.
2. Es taparan correctament tots els orificis de la cel·la amb taps de goma. Tots excepte un.
3. Es borbollejarà  $\text{N}_2$  gas durant 5 minuts per l'orifici que s'ha deixat obert, per tal de purgar l'atmosfera de la cel·la.
4. Es netejarà cadascun dels elèctrodes d'acer amb acetona i etanol, per evitar cossos estranys que dificultin l'adhesió del polímer a ells o que puguin influir en les reaccions electroquímiques.
5. Es col·locaran els dos elèctrodes d'acer a la cel·la, i posteriorment l'elèctrode de referència ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), cada un d'ells per un orifici diferent.
6. S'encendrà el potenciostat-galvanostat.
7. S'encendrà l'ordinador i s'executarà el software NOVA 1.10
8. Es connectarà cadascun dels connectors del potenciostat amb el seu corresponent elèctrode.
  - 8.1. El connector marcat com a WE (*working electrode*), anirà connectat a un dels elèctrodes d'acer. Serà on es dipositarà el polímer.
  - 8.2. El connector marcat com a CE (*counter electrode*), anirà connectat a l'altre elèctrode d'acer. És el que funcionarà com a contraelèctrode.
  - 8.3. El connector marcat com a RE (*reference electrode*), anirà connectat a l'elèctrode de referència ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).

## 8.6. DETERMINACIÓ DE LA FINESTRA DE POTENCIAL

La mescla que es troba a la cel·la electroquímica conté diversos elements: el dissolvent (en aquest cas, acetonitril), el monòmer (o bé EDOT o bé mcEDOT), i també l'electròlit suport (en aquest cas, perclorat de liti).

L'objecte d'aquest estudi és estudiar la resposta electroquímica dels monòmers (i els conseqüents polímers) als potencials provocats pel potenciostat-galvanostat. És per això que s'ha d'evitar que hi hagi cap soroll intern que interfereixi en els resultats.

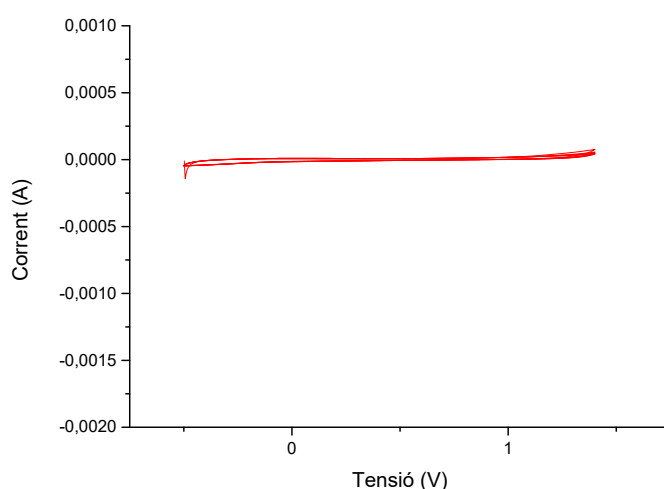
La finestra de potencial és l'interval de potencials en el qual es desenvoluparà l'estudi de la generació del polímer. Per tal de confirmar que no hi ha cap reacció química secundària que pugui interferir en els resultats, s'ha d'assegurar que la resposta de corrent de la mescla sense el polímer sigui nul·la o negligible en aquest interval.

Per tal de fer aquesta comprovació, es produirà una solució de 25 ml de perclorat de liti 0,1M en acetonitril. Un cop generada aquesta mescla, se la sotmetrà a un cicle voltamperomètric en l'interval d'estudi.

### PROCEDIMENT

- Es disposarà la solució de perclorat de liti 0,1M en acetonitril a la cel·la electroquímica.
- Es taparan tots els orificis de la cel·la excepte un.
- S'introduirà el borbollador per l'orifici restant, i es borbollejarà nitrogen gas per aquest durant cinc minuts per tal de purgar l'atmosfera de la cel·la.
- Es retirarà el borbollador, i s'introduiran, cada un per un orifici diferent, l'elèctrode de treball (degudament connectat al contacte del potenciostat WE), el contra elèctrode (degudament connectat al contacte del potenciostat CE), i l'elèctrode de referència (connectat al contacte RE). La resta d'orificis romandran taponats.
- Se sotmetrà a la mescla, mitjançant el software NOVA, a un cicle redox entre -0,5V i 1,5V, que és l'interval d'estudi per a aquest experiment.

El resultat de la prova realitzada es pot observar al següent gràfic:



Gràfic 3 - Finestra de potencial del perclorat de liti

Com bé es pot observar al gràfic, la corrent màxima que genera el  $\text{LiClO}_4$  al aplicar el potencial és de l'ordre dels  $10^{-4}\text{A}$ , que com es podrà observar més endavant, és pràcticament negligible.

## 8.7. GENERACIÓ PER CV

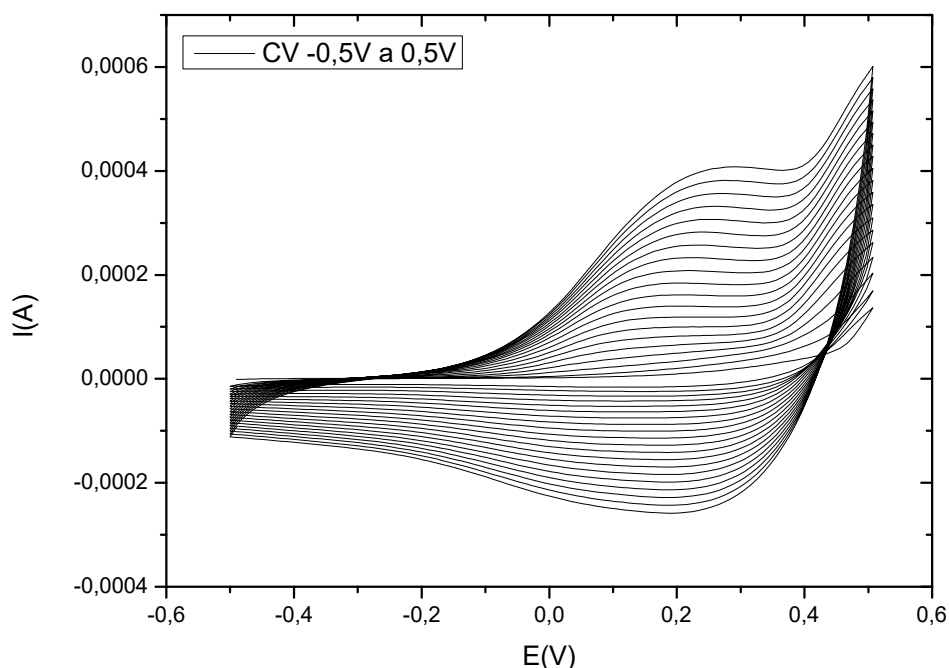
Per tal de comprendre el funcionament electroquímic del monòmer, aquest se sotmetrà a diversos cicles redox. D'aquesta manera es podrà estudiar la seva generació, les seves propietats i el seu comportament davant la càrrega i descàrrega.

### PROCEDIMENT:

- Introduir el líquid de generació de PmcEDOT a la cel·la electroquímica.
- Purgar la cel·la amb  $\text{N}_2$ .
- Muntar el sistema segons l'esquema de muntatge descrit anteriorment.
- Programar al NOVA un procediment de voltamperometria cíclica.
- Establir els paràmetres del procediment per al primer assaig: potencial inicial, velocitat d'escaneig, potencial final, nombre de cicles, interval de potencial.
- Aplicar el procediment.
- Desconnectar els elèctrodes un cop ha acabat completament el procediment.
- Retirar la mostra de polímer generada i emmagatzemar-la en un vas de precipitats/ tub d'assaig amb acetonitril, per a futurs assajos. Tapar el recipient amb parafilm. Netejar el contraelèctrode amb acetona i etanol.
- Tornar a purgar la cel·la.
- Col·locar una nova mostra a l'elèctrode de treball.
- Col·locar de nou tots els elèctrodes.
- Variar el paràmetre de interval de potencial.
- Repetir diverses vegades modificant els paràmetres.

### 8.7.1. Perfil de generació PmcEDOT, 20 cicles, -0,5 a 0,5 V

Un cop realitzada la generació mitjançant aquest mètode, el software NOVA enregistra la intensitat del corrent elèctric que travessa la cel·la electroquímica a cada moment, i el potencial que estava aplicant el potenciostat a cada moment. La representació gràfica d'aquestes dades dona com a resultat el següent gràfic:



Gràfic 4 - Perfil voltamperomètric de la generació de PmcEDOT mitjançant voltamperometria cíclica, 20 cicles en un interval de -0,5V a 0,5V

A la imatge podem observar el perfil resultant de la generació del PmcEDOT a través de 20 cicles redox, compresos entre l'interval -0,5 a 0,5V de potencial. El seguit de línies paral·leles corresponen a diferents cicles.

El primer cicle és la figura més interior del gràfic, la que presenta el menor corrent elèctric. Com es pot veure, el corrent que circula per la cel·la és nul o gairebé nul al principi del cicle. És al final d'aquest quan la línia es corba cap amunt. Aquesta primera tendència creixent significa la oxidació del monòmer, que implica la generació de la primera capa de polímer i per tant un augment de la conductivitat elèctrica (i finalment un augment de la corrent).

En retornar la tensió a l'estat inicial (-0,5V), el polímer es redueix rebaixant la corrent de nou als 0A. Als següents cicles (i a cada cicle més que l'anterior), la tendència varia respecte al primer. Observem una primera tendència de creixement abans d'arribar al final de l'interval, i un segon creixement de nou al final de l'interval.

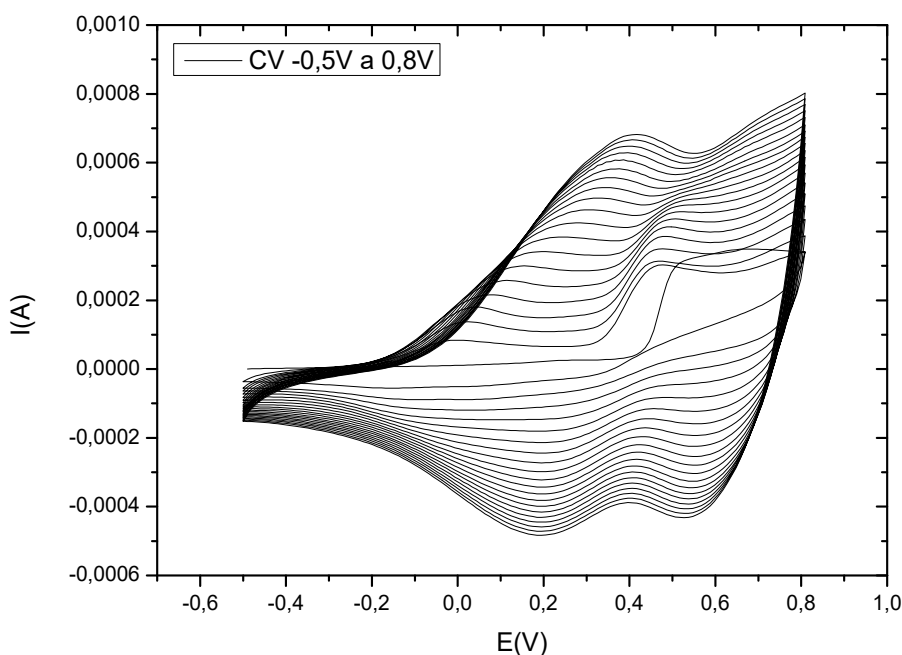
Aquest comportament deixa entreveure diverses pistes sobre el monòmer/polímer:

- El corrent que travessa la cel·la augmenta amb cada cicle. Donat que ni l'acetonitril ni el perclorat de liti reaccionen amb els cicles redox (com s'ha pogut veure al calcular la finestra de potencial), es pot deduir que aquest comportament està derivat d'una reacció química del monòmer relacionada amb el potencial aplicat; presumiblement la generació del polímer.
- Es pot, doncs, deduir que el monòmer no és conductor, i en canvi el polímer sí ho és. També que el polímer es comença a generar a partir dels 0,42V aproximadament, per una oxidació del monòmer.

- La primera oxidació que apareix aproximadament al potencial de -0,3V apareix a tots els cicles excepte al primer, on encara no hi ha generació de polímer. És més, en augmentar la quantitat de polímer, aquest pic es torna més pronunciat. Podem atribuir aquest pic de corrent a una oxidació del polímer.

#### 8.7.2. Perfil de generació PmcEDOT, 20 cicles, -0,5 a 0,8 V

Seguint el procediment descrit anteriorment, s'ha modificat l'interval de tensions al que es generarà el polímer, per tal de realitzar un segon assaig. El resultat és el següent gràfic:



Gràfic 5 - Perfil voltamperomètric de la generació de PmcEDOT mitjançant voltamperometria cíclica, 20 cicles en un interval de -0,5V a 0,8V

En aquest gràfic es pot observar un comportament similar. Al voltant dels 0,4V al primer cicle es crea una primera oxidació donant lloc a un creixement notori de la corrent. Als següents cicles comencem a veure un augment de la intensitat a partir dels -0,3V degut a la oxidació del polímer, i de nou un segon pic degut a la oxidació del monòmer de la mescla.

### 8.8. DETERMINACIÓ DELS PARÀMETRES DE GENERACIÓ

Per tal d'obtenir uns resultats comparables s'ha d'establir uns paràmetres de generació fixes per al polímer. Això garantirà que l'únic que afecta a la variable d'estudi sigui el paràmetre que modifiquem.

Les mostres a estudiar es generaran per cronoamperometria a un potencial concret. Per tal de decidir aquest potencial, s'han generat diverses mostres per cronoamperometria a diferents tensions a un interval de temps fixe.

Considerant els anteriors gràfics en la generació per voltamperometria cíclica, el polímer PmcEDOT comença a generar-se al voltant dels 0,6V de potencial, per tant s'han escollit per comparar unes tensions al voltant d'aquest valor: 0,6V, 0,7V, 0,8V i 0,9V. S'han desestimat els

valors per sota de 0,6V degut a que el polímer pràcticament no es genera per sota d'aquest potencial. També s'han desestimat tots els valors per sobre de 0,9V, ja que el polímer també es pot degradar a tensions molt altes.

El temps de generació escollit és el de 100s.

#### **PROCEDIMENT DE LA GENERACIÓ DEL POLÍMER:**

- Preparar la cel·la amb la mescla de generació del PmcEDOT.
- Purgar l'atmosfera de la cel·la.
- Connectar el muntatge.
- Aplicar una cronoamperometria a 0,6V a 100s.
- Desconnectar les connexions del potenciostat dels elèctrodes.
- Retirar la mostra de polímer i emmagatzemar en acetonitril tapat amb parafilm.
- Col·locar una nova mostra a l'elèctrode.
- Purgar la cel·la.
- Col·locar de nou els elèctrodes.
- Repetir el procés modificant el potencial de la cronoamperometria a 0,7V, 0,8V i 0,9V

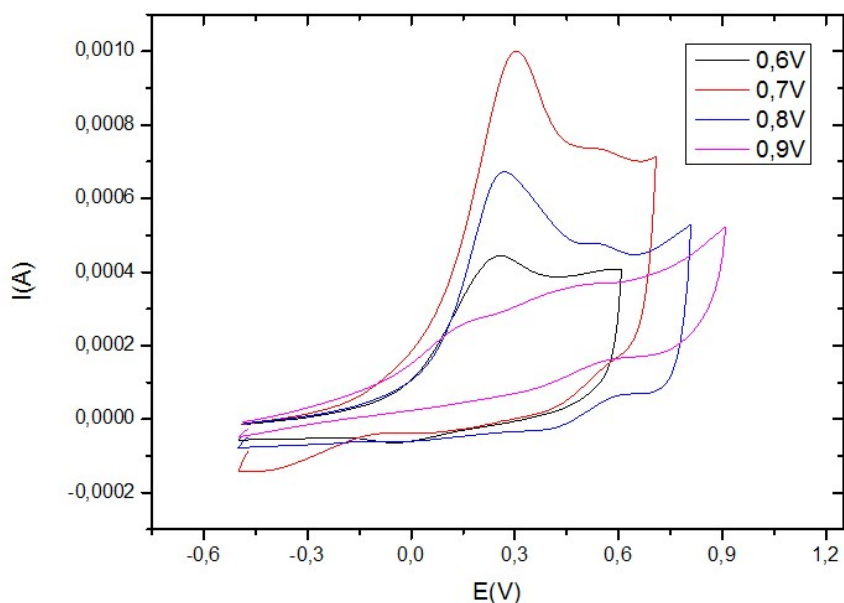
Un cop generades les mostres de polímer, cal analitzar quina presenta una millor conductivitat. Per a tal efecte, cal sotmetre-les a un cicle redox i estudiar la seva resposta.

#### **PROCEDIMENT DEL PERFIL VOLTAMPEROMÈTRIC DE LES MOSTRES OBTINGUDES:**

- Preparar la cel·la amb la mescla de perclorat de liti 0,1M amb acetonitril.
- Purgar l'atmosfera de la cel·la.
- Connectar el muntatge. L'elèctrode de treball (WE) serà la mostra generada a 0,6V.
- Aplicar una voltamperometria cíclica d'un cicle, entre -0,5V i 0,6V.
- Desconnectar les connexions del potenciostat dels elèctrodes.
- Retirar la mostra de polímer i emmagatzemar-la en acetonitril tapat amb parafilm.
- Exportar l'arxiu dels resultats en format excel.
- Col·locar la mostra de 0,7V a l'elèctrode.
- Purgar la cel·la.
- Col·locar de nou els elèctrodes.
- Repetir el procés per aquesta mostra i també per les generades a 0,8V i 0,9V.

Un cop obtinguts els resultats de les quatre mostres, es poden representar gràficament [ $I(A)$  vs  $E(V)$ ].

Al següent gràfic es pot observar el perfil voltamperomètric de cadascuna de les mostres obtingudes, generat per ciclovoltamperometria (un únic cicle comprès entre -0,5V i el seu potencial de generació):



Gràfic 6 - Perfils voltamperomètrics generats aplicant un cicle redox (-0,5V fins al seu potencial de generació) a mostres de PmcEDOT generades a diferents potencials per cronoamperometria

Aquella que presenta majors magnituds d'intensitat és la mostra generada a 0,7V. Així doncs, serà considerada com al potencial òptim de generació. Això no és ben bé cert, ja que es tracta de valors discrets i hi ha infinits valors entre 0,6V i 0,7V, i entre 0,7V i 0,8V; molt probablement el valor òptim es trobi en l'interval [0,6V , 0,8V]. No obstant, això requeriria molts més assajos.

En el cas del PEDOT, el potencial de generació serà 1,4V, que és un potencial típic per a aquest polímer.

## 8.9. RELACIÓ CÀRREGA/MASSA

Per tal d'establir una relació entre la càrrega elèctrica que és capaç d'emmagatzemar el polímer per unitat de massa d'aquest, s'ha generat polímer a través de cronovoltamperometria, variant el temps de generació. Amb el mateix software Nova i el mateix aparell Autolab s'ha mesurat la càrrega del polímer en assolir el temps establert. Un cop finalitzada la mesura, s'ha pesat el polímer en una microbalança, per tal de mesurar la massa.

S'ha realitzat la experiència amb els següents temps de generació: 25, 50, 100, 150, 175, 200, 225, 250, i 300 segons.

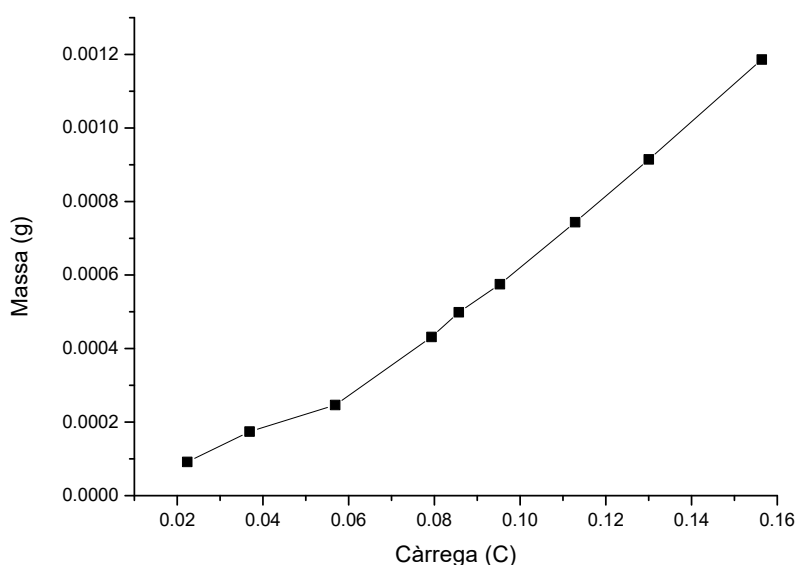
Els resultats han estat els següents:



Temps de generació (s)	Càrrega (C)	Massa (g)
25	0,02235	9,16E-05
50	0,03691	1,74E-04
100	0,05685	2,46E-04
150	0,07935	4,31E-04
175	0,08569	4,99E-04
200	0,09529	5,75E-04
225	0,11284	7,44E-04
250	0,13004	9,14E-04
300	0,1564	0,00119

Taula 30 - Càrrega (C) i massa (g) de diverses pel·licules de PmcEDOT generades per CA a temps diferents i a 0,7V

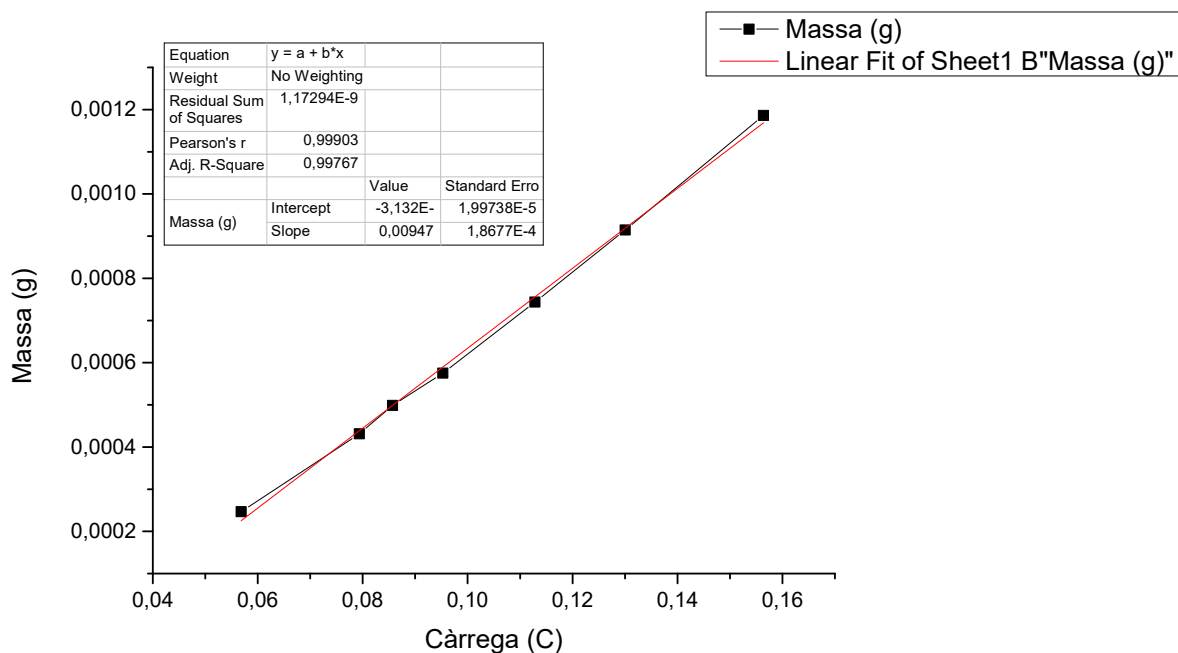
D'aquesta manera, la representació gràfica seria la següent:



Gràfic 7 - Representació gràfica de la massa en funció de la càrrega de diverses mostres de PmcEDOT generades per CA a temps diferents i a 0,7V

Observant la gràfica queda patent que hi ha un comportament lineal en l'interval (0,05685 , 0,1564). Per a les dues mesures més petites, tot i que mostren un comportament proporcional i relativament lineal d'acord amb la resta de dades, degut als seus baixos valors i que per tant el seu error relatiu és prou elevat, es desestimen per a la regressió lineal.

Un cop eliminats aquests valors, la regressió lineal es mostra de la següent manera:



Gràfic 8 - Aproximació lineal de la relació massa/càrrega en la generació del PmcEDOT

Aquest comportament indica una desviació del comportament Faradaic ideal, que es podria atribuir a fenòmens de difusió del monòmer a la cel·la. El pendent del **Gràfic 8**, que correspon a la productivitat del corrent, indica que es generen 9,47mg de PmcEDOT per Coulomb de càrrega consumida durant la polimerització, independentment de l'àrea electròdica.

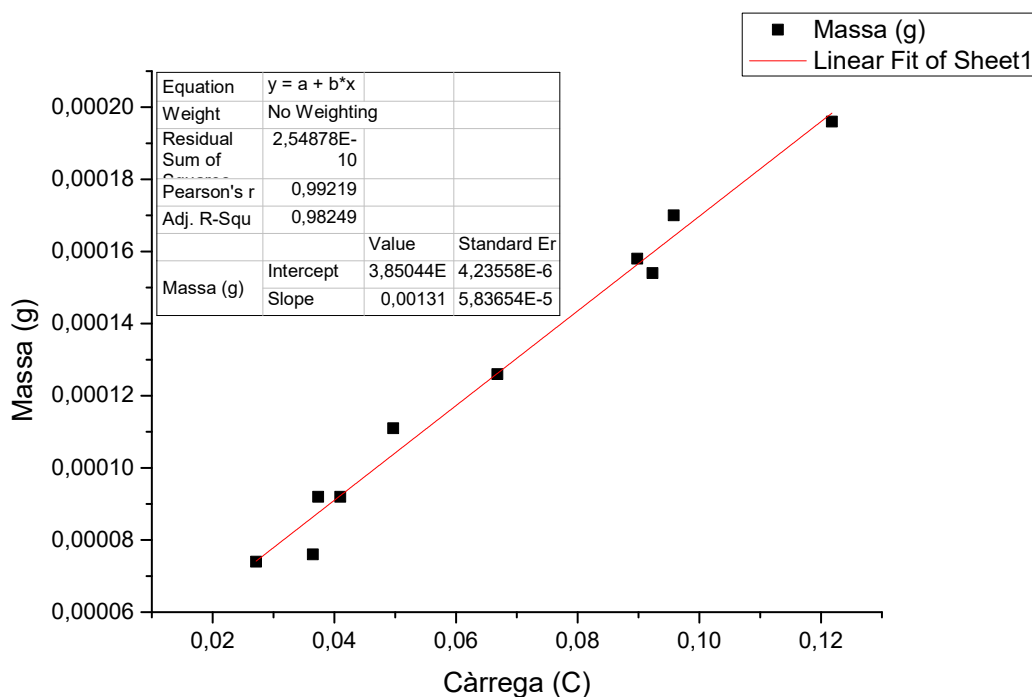
Es realitzarà el mateix experiment amb el PEDOT. La primera diferència que es pot observar és que no es genera polímer a un potencial de 0,7V, a diferència del mcEDOT. És per això que el PEDOT serà generat a 1,4V.

Els resultats obtinguts són els següents:

Temps de generació (s)	Massa Polímer (g)	Càrrega (C)
100	0,000074	0,02715468
100	0,000076	0,03648362
150	0,000092	0,03734836
150	0,000092	0,04097227
200	0,000111	0,04967067
200	0,000126	0,06679852
250	0,000158	0,08980247
250	0,000154	0,09230748
300	0,000170	0,09579223
300	0,000196	0,12178505

Taula 31 - Càrrega (C) i massa (g) de diverses pel·lícules de PEDOT generades per CA a temps diferents i a 1,4V

La representació gràfica dels quals:



Gràfic 9- Aproximació lineal de la relació massa/càrrega en la generació del PEDOT

Com es pot veure al **Gràfic 9**, la relació massa/càrrega del PEDOT és 0,00131 g/C, és a dir, es generen 0,00131 g/C de PEDOT per cada coulomb de càrrega consumida durant la generació.

Segons els pendents obtinguts, el que es pot observar és que el PmcEDOT té una pitjor capacitat d'emmagatzematge de càrrega. Mentre que el primer necessita 9,4 mg de massa per emmagatzemar un coulomb, el PEDOT només requereix 1,31 mg.

#### 8.10. ASSAJOS AFM I SEM

Una forma molt útil de fer-se una idea de com es genera aquest polímer és mitjançant una imatge. Per a tal efecte, es realitzaran les proves microgràfiques AFM i SEM, explicades ja anteriorment.

Les mostres que seran analitzades seran 6 diferents: 3 mostres de PmcEDOT generades per cronoamperometria, i altres 3 generades per voltamperometria cíclica.

De cada una de les tres, una serà sotmesa a 50 cicles redox de -0,5V a 1V, una a 100 cicles de -0,5V a 1V, i la tercera no serà sotmesa a cap cicle redox.

#### PROCEDIMENT:

- Preparar el muntatge utilitzat anteriorment amb la mescla de mcEDOT.
- Generar tres mostres de PmcEDOT per voltamperometria cíclica en un interval de - 0,5V a 0,7V, a 20 cicles.
- Generar tres mostres de PmcEDOT per cronoamperometria a 0,7V durant 200 segons.
- Emmagatzemar totes les mostres en acetonitril.
- Netejar tot el material i preparar el muntatge de nou amb la solució de perclorat de liti 0,1M en acetonitril.
- Sotmetre una mostra generada per CV i una generada per CA a 50 cicles redox entre - 0,5V i 1V.
- Sotmetre una mostra generada per CV i una generada per CA a 100 cicles redox entre - 0,5V i 1V.
- Tornar a emmagatzemar les mostres.

##### 8.10.1. AFM

L'AFM és un bon mètode per crear una imatge d'aquest polímer. Entre altres coses, perquè aquest proporcionarà una imatge 2D de la superfície, on és fàcil identificar diferents accidents i rugositats de la seva superfície.

També s'obtindrà una imatge 3D de la seva secció on es podrà obtenir un valor numèric de la seva rugositat mitjana, i de la magnitud dels seus desnivells.

Se sotmetrà cadascuna de les mostres a l'AFM, analitzant, de cada una, 625  $\mu\text{m}$ .

Es guardaran els resultats de la prova per al seu posterior anàlisi.

##### 8.10.2. SEM

El SEM servirà per obtenir unes imatges amb una resolució més que acceptable, i a més a diferents escales, fet que facilitarà veure tot el polímer en perspectiva.

L'avantatge de fer servir SEM és que el polímer és ja de per sí conductor, de manera que no caldrà aplicar cap recobriment metàl·lic que pugui modificar la seva superfície.

En aquest cas se sotmetrà al SEM cadascuna de les mostres anteriors. S'obtindran imatges amb diferents escales per tal de poder comparar l'estructura del film dipositat a diversos nivells. També es guardaran totes les imatges obtingudes per a analitzar-les més tard.

## 9. ANÀLISI DE RESULTATS



## 9.2. EA I LEA

A la hora de caracteritzar aquest polímer també és rellevant la resposta que aquest doni a repetits cicles de càrrega i descàrrega. És important que aquest no es degradi; és a dir, que no perdi les propietats elèctriques amb el seu ús.

És per això que s'ha testejat el polímer sotmetent diverses mostres generades per crono voltamperometria a 0,7V durant 200s, a voltamperometries cícliques emprant diverses finestres de potencial.

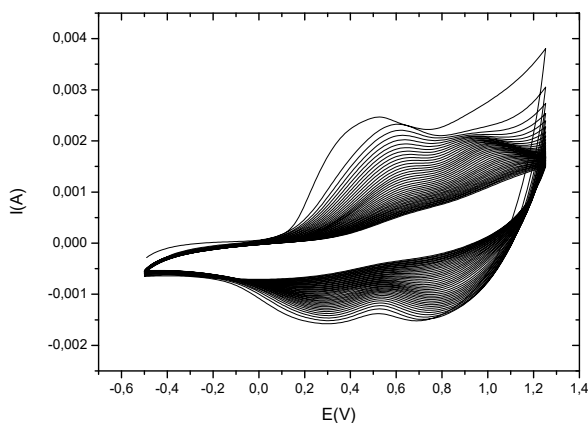
D'aquesta manera, es podrà observar clarament si tant la conductivitat del polímer com la seva capacitat disminueixen en el temps i com ho fan.

### 9.2.1. Primeres observacions de la degradació del PmcEDOT

La primera prova consistirà a generar una mostra de PmcEDOT per CA, a 0,7V durant 200 segons. Aquesta mostra serà col·locada de nou al muntatge, amb la solució de perclorat de liti en acetonitril, i serà sotmesa a una CV amb un interval de potencials de -0,5V a 1,25V. Posteriorment es graficarà la resposta de la intensitat.

*PmcEDOT generat a 0,7V 200 segons; CV -0,5V a 1,25V durant 42 cicles*

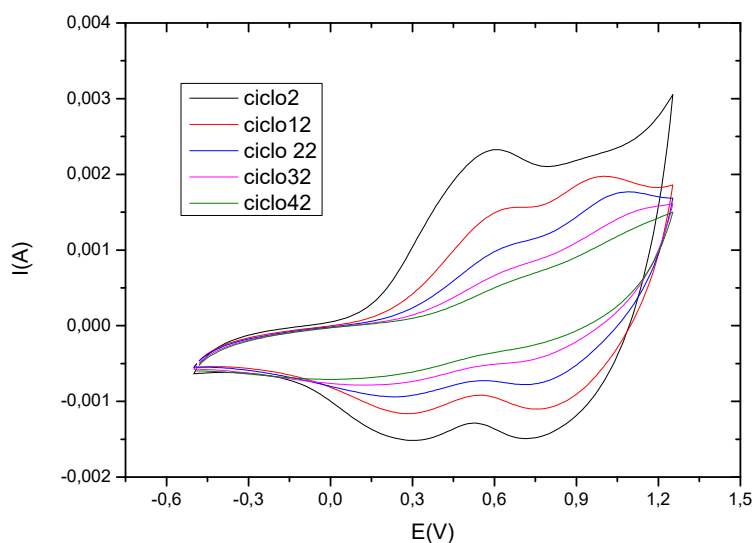
El perfil voltamperomètric d'aquesta prova serà representat com a la intensitat (A) que recorre el sistema en funció del potencial (V) que s'aplica al polímer en cada instant. És el que podem observar a la següent imatge.



*Gràfic 10 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 42 cicles redox en un interval de -0,5V a 1,25V*

Com es pot veure, els primers cicles el polímer mostra un perfil similar al mostrat després de la generació d'aquest. Quan arriba als últims cicles, però, el perfil ja no mostra els pics característics. Això significa que el polímer s'ha degradat i ja no s'està oxidant ni reduint de la mateixa manera.

Al següent gràfic s'ha representat el perfil del cicle 2 i el dels seus consecutius, anant de 10 en 10 cicles, on es pot veure molt més clarament:

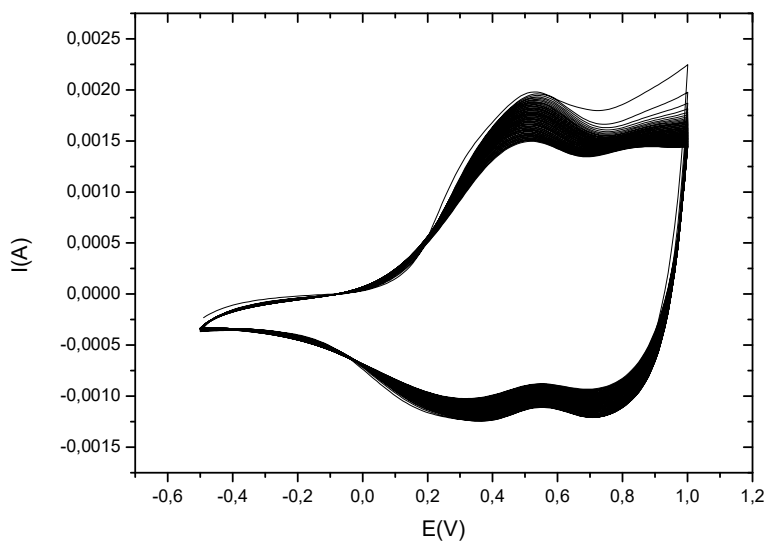


Gràfic 11 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 42 cicles redox en un interval de -0,5V a 1,25V representat cada 10 cicles

Observant el ciclovoltamperograma es pot veure ràpidament com el polímer es va degradant, reduint dràsticament la seva conductivitat conforme avancen els cicles. Arribats els 42 cicles es pot concloure que aquesta finestra de potencial és massa elevada per a que el polímer la suporti.

*PmcEDOT generat a 0,7V 200 segons; CV -0,5V a 1V durant 62 cicles*

Per tal de confirmar que el que provoca tal degradació del polímer és la finestra de potencial, s'ha repetit la mateixa prova reduint aquest interval, de -0,5V a 1V. Al següent gràfic es pot observar el perfil del polímer al llarg de 62 cicles:

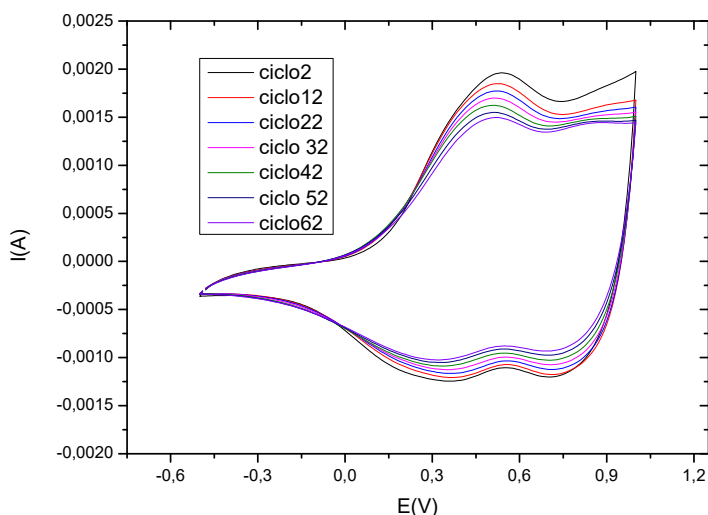


Gràfic 12 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 62 cicles redox en un interval de -0,5V a 1V



S'observa clarament que la degradació és considerablement menor. Tant perquè les línies de cada cicle estan tan properes que no és possible diferenciar-les, com perquè fins a l'últim cicle es poden percebre els pics d'oxidació i de reducció.

De nou, per veure millor l'evolució en els cicles, s'ha fet una representació cada 10 cicles:

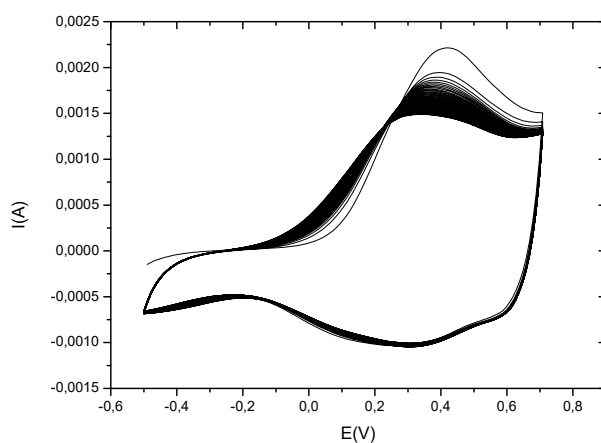


Gràfic 13 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 62 cicles redox en un interval de -0,5V a 1V representats cada 10 cicles

Si s'observa aquest segon ciclo voltamperograma, a primera vista es dedueix que la degradació és molt menor que en el primer cas. De totes maneres, cicle a cicle va disminuint la conductivitat.

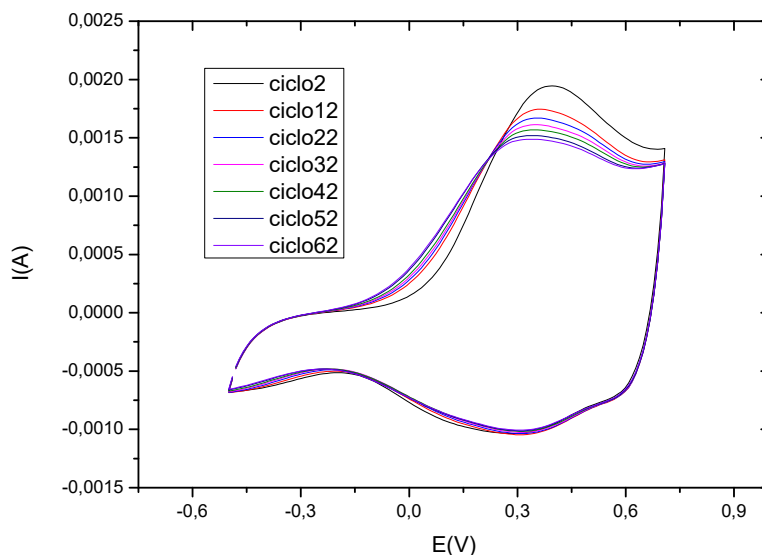
*PmcEDOT generat a 0,7V 200 segons; CV -0,5V a 0,7V durant 62 cicles*

Per últim, s'ha reduït el potencial màxim fins al valor de generació, és a dir, 0,7V, i s'ha repetit la mateixa prova. El PmcEDOT ha estat sotmès a 62 cicles redox. Al **Gràfic 14** es pot observar el perfil voltamperomètric resultant:



Gràfic 14 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 62 cicles redox en un interval de -0,5V a 0,7V

Es pot percebre que la degradació és relativament petita, i l'àrea del gràfic varia molt poc cicle rere cicle, de manera que és difícil de distingir-los. Al **Gràfic 15** s'ha representat els valors cada 10 cicles, per a que siguin més fàcils d'observar:



*Gràfic 15 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 62 cicles redox en un interval de -0,5V a 0,7V representats cada 10 cicles*

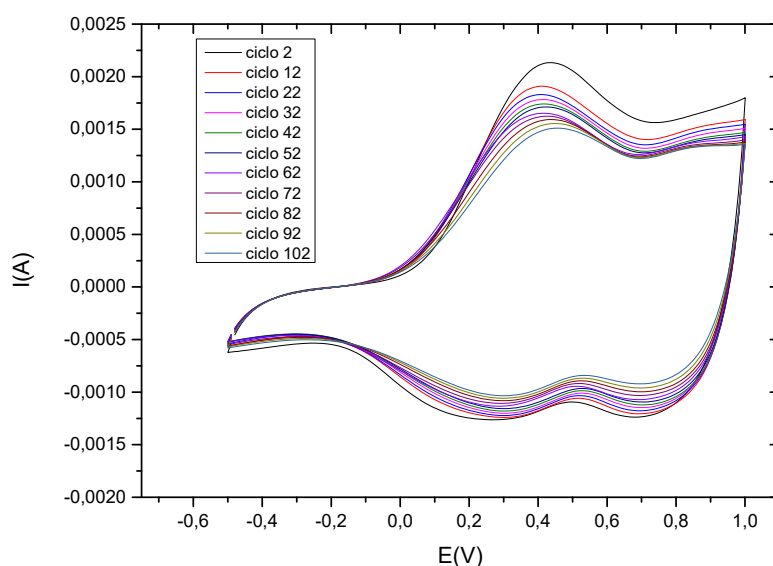
Tot i aquesta representació simplificada, les línies pràcticament convergeixen. L'àrea del gràfic al llarg dels cicles gairebé no varia, demostrant una alta resistència a la degradació a causa dels cicles redox.

### 9.2.2. Comparació dels perfils de PmcEDOT i PEDOT

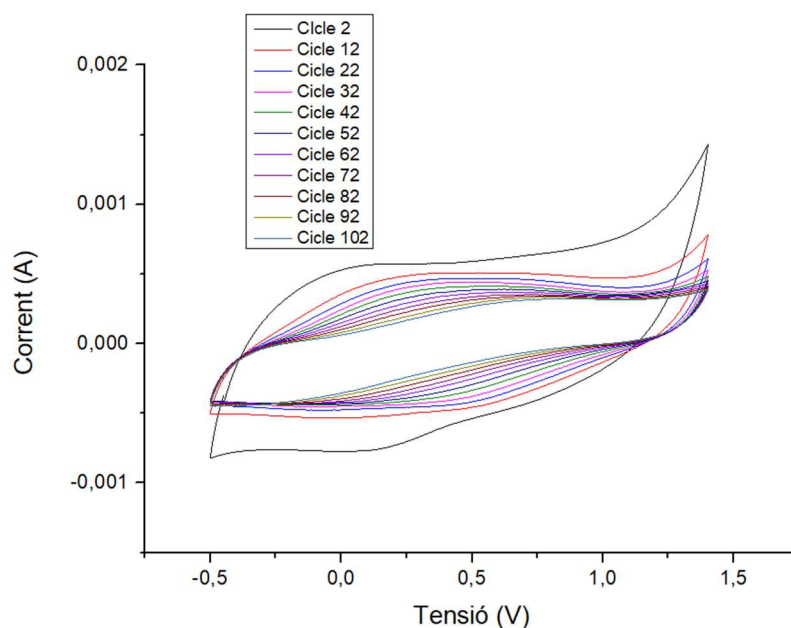
El següent pas per a l'estudi del material és repetir aquest estudi sotmetent-lo a nombrosos cicles redox i analitzant els resultats obtinguts per tal d'establir valor numèrics a la degradació del polímer. En aquest cas se sotmetrà el PmcEDOT a 102 cicles redox amb un interval de potencial de -0,5V a 1V, per sobre del seu potencial de generació.

Per que aquests valors tinguin sentit, es realitzarà la mateixa prova amb el PEDOT, generant-lo per CA a 1,4V durant 200s, i sotmetent-lo també a 102 cicles redox entre -0,5V i 1,4V de potencial. Aquests valors s'utilitzaran com a referència per poder jutjar els resultats previs.

Al **Gràfic 16** i al **Gràfic 17** es pot veure el perfil voltamperomètric dels assajos recent esmentats:



Gràfic 16 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PmcEDOT generada per CA durant 200s a 0,7V sotmesa a 102 cicles redox en un interval de -0,5V a 1V representats cada 10 cicles



Gràfic 17 - Perfil voltamperomètric d'una mostra de PEDOT generada per CA durant 200s a 1,4V sotmesa a 102 cicles redox en un interval de -0,5V a 1,4V representats cada 10 cicles

De manera molt clara es pot observar que la degradació del film de PEDOT és molt més crítica que la del film de PmcEDOT. Mentre que la superfície al **Gràfic 16** disminueix tímidament mantenint la seva forma, la conductivitat al **Gràfic 17** es redueix considerablement al llarg dels cicles. Tot i que la diferència és visible, s'ha realitzat els càlculs de l'EA (electroactivity) i el LEA (loss of electroactivity) al llarg dels cicles per tal de poder establir una comparació numèrica entre ambdós gràfics.

## 9.2.3. EA i LEA, valors numèrics

L'electroactivitat (EA) és un valor de dimensions C/g que mostra la càrrega elèctrica que és capaç d'emmagatzemar el polímer per unitat de massa. Calculant aquest valor per a cada cicle es pot observar com, a cada un, el polímer es degrada perdent capacitat.

- En primer lloc s'ha calculat per a cada 10 cicles l'electroactivitat del polímer mitjançant la fórmula **(1)**

$$EA = \frac{Q_n}{Q_p \cdot \left(\frac{m}{Q}\right)} \quad (1)$$

On:

*EA: Electroactivitat (C/g)*

*Q<sub>n</sub>: Càrrega emmagatzemada pel polímer al cicle n (C)*

*Q<sub>p</sub>: Càrrega emmagatzemada pel polímer al final del procés de generació (C)*

*$\frac{m}{Q}$ : Relació  $\frac{\text{massa}}{\text{càrrega}}$  calculada a l'apartat anterior ( $\frac{g}{C}$ )*

El LEA (*Loss of electroactivity*), és un valor adimensional que indica la pèrdua proporcional d'electroactivitat del polímer després de sotmetre'l a un nombre determinat de cicles redox. És un bon indicador per veure com el polímer va perdent capacitat al llarg dels cicles, i quina tendència segueix. **[4]**

- Un cop calculada la EA cada 10 cicles s'ha calculat la LEA (cada 10 cicles respecte n=2, i cada 10 cicles respecte al valor anterior) de la següent manera:

$$LEA_{2-n}(\%) = \frac{Q_2 - Q_n}{Q_2} \cdot 100 \quad (2)$$

$$LEA_{n-(n+10)}(\%) = \frac{Q_n - Q_{n+10}}{Q_n} \cdot 100 \quad (3)$$

*LEA<sub>2-n</sub>: Pèrdua d'electroactivitat d'un cicle respecte al cicle 2 (%)*

*LEA<sub>n-(n+10)</sub>: Pèrdua d'electroactivitat d'un cicle respecte al cicle anterior (%)*

*Q<sub>2</sub>: Càrrega emmagatzemada pel polímer al cicle 2 (C)*

*Q<sub>n</sub>: Càrrega emmagatzemada pel polímer al cicle n (C)*

*Q<sub>n+10</sub>: Càrrega emmagatzemada pel polímer al cicle n + 10 (C)*

Els resultats d'aquests càlculs estan representats a la **Taula 32**:

	$Q_n$ (C)	$LEA_{(n+10)-n}$ (%)	$LEA_{2-n}$ (%)	EA (C/g)
<b>Cicle 2</b>	<b>0,01533</b>			<b>27,14534226</b>
<b>Cicle 12</b>	<b>0,01415</b>	<b>7,697325506</b>	<b>7,697325506</b>	<b>25,05587691</b>
<b>Cicle 22</b>	<b>0,01377</b>	<b>2,685512367</b>	<b>10,17612524</b>	<b>24,38299823</b>
<b>Cicle 32</b>	<b>0,01344</b>	<b>2,396514161</b>	<b>12,32876712</b>	<b>23,79865623</b>
<b>Cicle 42</b>	<b>0,01315</b>	<b>2,157738095</b>	<b>14,22048271</b>	<b>23,28514356</b>
<b>Cicle 52</b>	<b>0,01295</b>	<b>1,520912548</b>	<b>15,52511416</b>	<b>22,93099689</b>
<b>Cicle 62</b>	<b>0,01278</b>	<b>1,312741313</b>	<b>16,63405088</b>	<b>22,62997222</b>
<b>Cicle 72</b>	<b>0,01258</b>	<b>1,564945227</b>	<b>17,93868232</b>	<b>22,27582555</b>
<b>Cicle 82</b>	<b>0,01226</b>	<b>2,543720191</b>	<b>20,02609263</b>	<b>21,70919088</b>
<b>Cicle 92</b>	<b>0,01199</b>	<b>2,20228385</b>	<b>21,78734508</b>	<b>21,23109287</b>
<b>Cicle 102</b>	<b>0,01171</b>	<b>2,335279399</b>	<b>23,61382909</b>	<b>20,73528753</b>

Taula 32 - LEA i EA del PmcEDOT generat per CA a 0,7V durant 200s, sotmès a 102 cicles redox entre -0,5V i 1V, calculats cada 10 cicles

On:

$$Q_p = 0,0596344 \text{ C}$$

$$\frac{m}{Q} = 0,00947 \text{ g/C}$$

Per tal de poder establir una referència i poder jutjar les característiques del PmcEDOT, aquestes s'han comparat amb les del PEDOT.

	$Q_n$ (C)	$LEA_{(n+10)-n}$ (%)	$LEA_{2-n}$ (%)	EA (C/g)
<b>Cicle 2</b>	<b>0,005883</b>			<b>94,8467753</b>
<b>Cicle 12</b>	<b>0,003732</b>	<b>36,562514</b>	<b>36,562514</b>	<b>60,1684098</b>
<b>Cicle 22</b>	<b>0,003178</b>	<b>14,8432184</b>	<b>45,9786786</b>	<b>51,2374813</b>
<b>Cicle 32</b>	<b>0,002883</b>	<b>9,29224538</b>	<b>50,9984723</b>	<b>46,4763688</b>
<b>Cicle 42</b>	<b>0,002661</b>	<b>7,69722125</b>	<b>54,7702284</b>	<b>42,8989799</b>
<b>Cicle 52</b>	<b>0,002500</b>	<b>6,03614796</b>	<b>57,5003643</b>	<b>40,309534</b>
<b>Cicle 62</b>	<b>0,002358</b>	<b>5,698733</b>	<b>59,9223051</b>	<b>38,0124013</b>
<b>Cicle 72</b>	<b>0,002246</b>	<b>4,74106312</b>	<b>61,8224139</b>	<b>36,2102093</b>
<b>Cicle 82</b>	<b>0,002152</b>	<b>4,17282096</b>	<b>63,4154962</b>	<b>34,6992221</b>
<b>Cicle 92</b>	<b>0,002066</b>	<b>4,0263937</b>	<b>64,8885323</b>	<b>33,3020948</b>
<b>Cicle 102</b>	<b>0,001966</b>	<b>4,80948066</b>	<b>66,5772116</b>	<b>31,700437</b>

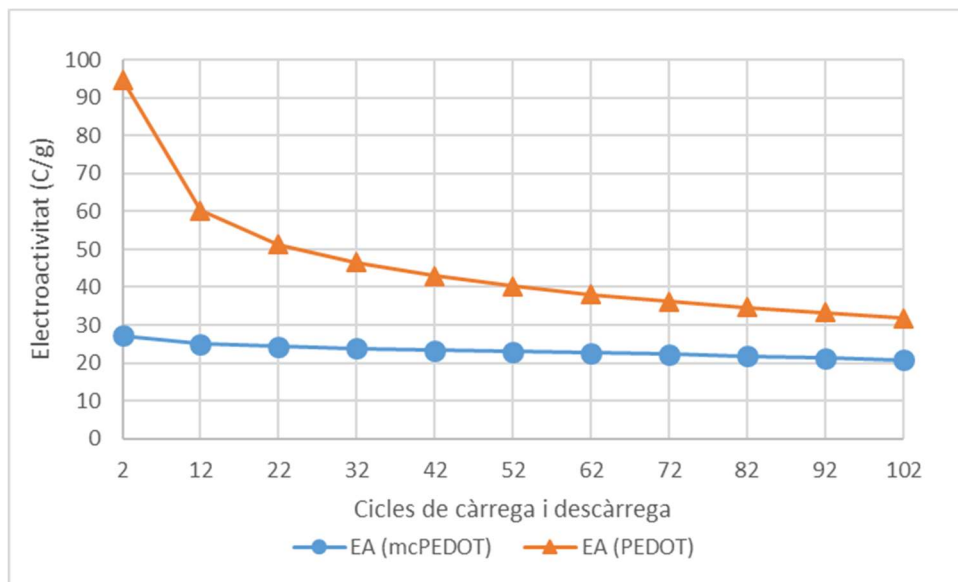
Taula 33 - LEA i EA del PmcEDOT generat per CA a 1,4V durant 200s, sotmès a 102 cicles redox entre -0,5V i 1,4V, calculats cada 10 cicles

On:

$$Q_p = 0,04734682 \text{ C}$$

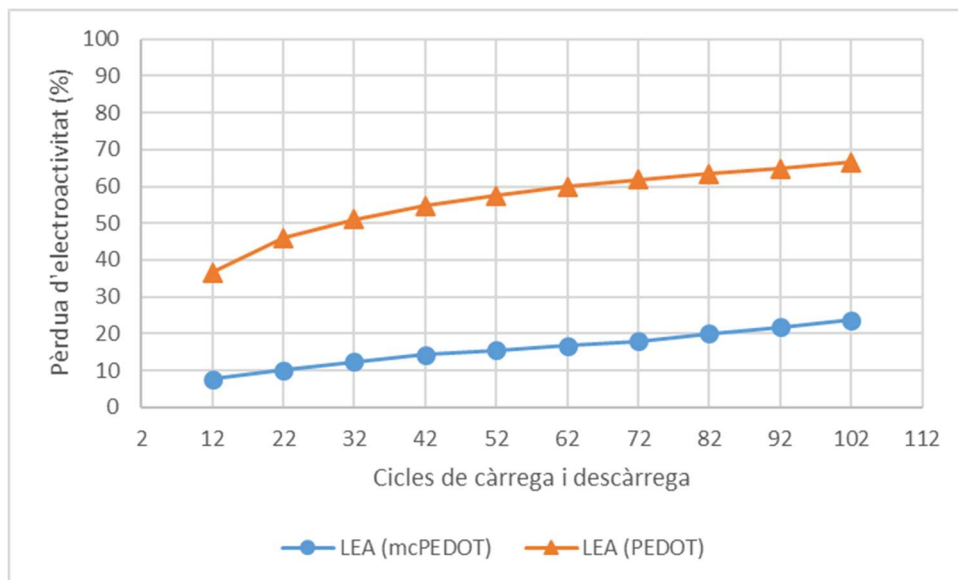
$$\frac{m}{Q} = 0,00131 \text{ g/C}$$

A simple vista es pot observar que el PEDOT presenta en tot moment una major electroactivitat (EA) que el PmcEDOT. La diferència, però, és que el PmcEDOT té una pèrdua d'electroactivitat (LEA) menor en comparació amb el PEDOT. Això es deu a que té una major estabilitat a la degradació. Als 12 cicles el PmcEDOT té un LEA del 7,69% contra els 36,56% del PEDOT. I als 102 cicles, el PmcEDOT presenta un escàs 23,61% de LEA contra els 66,57% del PEDOT.



Gràfic 18 - Representació gràfica de l'electroactivitat (EA) del PmcEDOT i el PEDOT a través dels cicles redox

Al **Gràfic 18** es pot observar l'evolució de l'EA al llarg dels cicles. Mentre que la del PEDOT varia a un ritme considerable, la del PmcEDOT roman estable, amb una disminució menor.



Gràfic 19 - Representació gràfica de la pèrdua d'electroactivitat (LEA) del PmcEDOT i el PEDOT a través dels cicles redox

Al **Gràfic 19** per contra es pot veure l'evolució del LEA, molt més alt en cas del PEDOT que el del PmcEDOT per a tots els cicles.

### 9.3. GRAU DE DOPATGE (DL)

El següent paràmetre que es compararà dels dos polímers és el *doping level* (dl). Aquest valor representa el nombre de partícules d'ió de l'element dopant que es troben al polímer per cada unitat monomèrica. La fórmula per calcular el dl és la següent **(4)** [3]:

$$dl = \frac{2 \cdot Q_{ox}}{Q_{pol} - Q_{ox}} = \frac{n_{dop}}{n_{mon}} \quad (4)$$

On:

$dl$ : Doping level

$Q_{ox}$ : Càrrega del segon escombrat anòdic (C)

$Q_{pol}$ : Càrrega emprada en la cronoamperometria de formació del polímer (C)

$n_{dop}$ : Quantitat d'ions d'element dopant, en aquest projecte  $ClO_4^-$  (mol)

$n_{mon}$ : Quantitat d'unitats monomèriques en el film de polímer, en aquest cas EDOT o mcEDOT (mol)

9.3.1. Grau de dopatge d'un film de PmcEDOT generat per CA durant 200s a 0,7V durant el segon cicle redox amb una finestra de potencial de -0,5V a 0,7V

Valors del PmcEDOT:

$$Q_{ox} = 0,01533 \text{ C}$$

$$Q_{pol} = 0,059634 \text{ C}$$

Doping level:

$$dl = \frac{2 \cdot Q_{ox}}{Q_{pol} - Q_{ox}} = \frac{2 \cdot 0,01533}{0,059634 - 0,01533} = 0,692 \frac{\text{mol } ClO_4^-}{\text{mol mcEDOT}}$$

9.3.2. Grau de dopatge d'un film de PEDOT generat per CA durant 200s a 1,4V durant el segon cicle redox amb una finestra de potencial de -0,5V a 1,4V

Valors del PEDOT:

$$Q_{ox} = 0,005883 \text{ C}$$

$$Q_{pol} = 0,047347 \text{ C}$$

Doping level:

$$dl = \frac{2 \cdot Q_{ox}}{Q_{pol} - Q_{ox}} = \frac{2 \cdot 0,005883}{0,047347 - 0,005883} = 0,281 \frac{\text{mol } ClO_4^-}{\text{mol mcEDOT}}$$

Es pot concloure que el doping level del PmcEDOT és major que el del PEDOT.

#### 9.4. CAPACITÀNCIA ESPECÍFICA (SC)

La capacítància específica (*specific capacitance*,  $SC$ ) és un valor que relaciona la capacitat d'emmagatzematge de càrrega del polímer (C) amb la massa de film (g) i la finestra de potencial de generació (V).

La fórmula per a calcular-la seria la següent [3]:

$$SC = \frac{Q_{ox}}{\Delta V \cdot m_i} \quad (5)$$

$$m_i = Q_{pol} \cdot \frac{m}{Q} \quad (6)$$

On:

$SC$ : Capacítància específica ( $C \cdot V^{-1} \cdot g^{-1}$ )

$Q_{ox}$ : Càrrega del segon escombrat anòdic (C)

$Q_{pol}$ : Càrrega emprada en la cronoamperometria de formació del polímer (C)

$\Delta V$ : Finestra de potencial del CV (V)

$m_i$ : Massa del film de polímer (g)

$\frac{m}{Q}$ : Relació massa/càrrega del polímer (g/C)

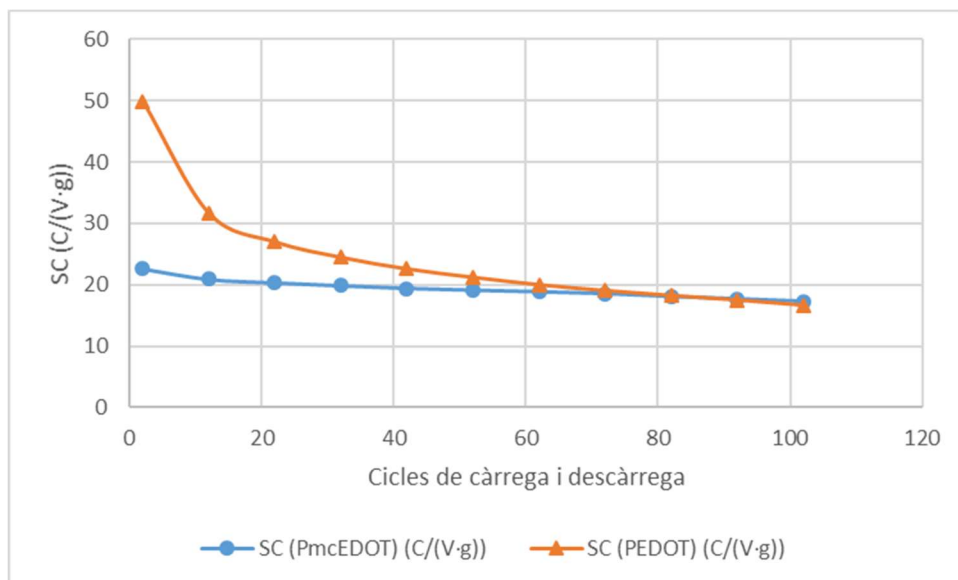
S'ha calculat la capacítància específica d'ambdós polímers al llarg dels cicles càrrega i descàrrega anteriorment analitzats. Els resultats es poden observar a la **Taula 34**:

Cicle	SC (PmcEDOT) (C/(V·g))	SC (PEDOT) (C/(V·g))
2	22,62111855	49,91935542
12	20,87989742	31,6675841
22	20,3191652	26,96709543
32	19,83221352	24,46124675
42	19,4042863	22,57841047
52	19,10916407	21,2155442
62	18,85831018	20,00652698
72	18,56318796	19,05800491
82	18,0909924	18,26274849
92	17,69257739	17,52741833
102	17,27940628	16,68444054

Taula 34 - Capacítància específica de dos films de PmcEDOT i PEDOT, generats per CA durant 200s a 0,7V i a 1,4V respectivament, sotmesos a 102 cicles redox de -0,5V a 1V i de -0,5V a 1,4V respectivament, calculada cada 10 cicles



Com es pot observar a la taula, mentre que la capacítancia específica del PEDOT és molt superior, com ja s'ha constatat a l'apartat 9.2.3, aquesta es veu molt més afectada al llarg dels cicles redox, de tal manera que es posiciona per sota de la del PmcEDOT a partir del cicle 92.



Gràfic 20 - Capacítancia específica de dos films de PmcEDOT i PEDOT, generats per CA durant 200s a 0,7V i a 1,4V respectivament, sotmesos a 102 cicles redox de -0,5V a 1V i de -0,5V a 1,4V respectivament, calculada cada 10 cicles

Al **Gràfic 20** es pot verificar que la tendència a perdre capacítancia específica del PmcEDOT és molt menor, i com clarament al cicle 102 el PEDOT es posiciona per sota d'aquest.

## 9.6. AFM

S'han sotmès a AFM sis mostres diferents. Tres d'elles han estat generades per cronoamperometria (CA), a 0,7V. Les altres tres han estat generades per voltamperometria cíclica (CV), en un interval de potencial de -0,5V a 1,0V.

De cada grup de tres mostres, una ha estat sotmesa a 100 cicles redox en una solució de perclorat de liti 0,1M en acetonitril posteriorment a la seva formació, una altra a 50 cicles, i l'altra es va sotmetre a l'AFM un cop generada, sense cap tractament afegit.

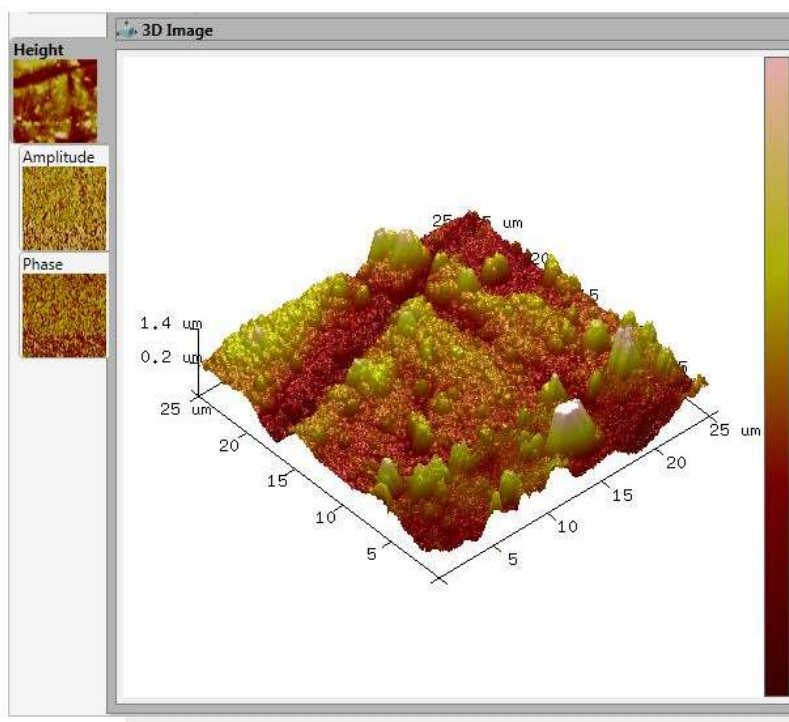
Les imatges resultants de l'AFM es mostren a continuació.

### 9.6.1. Polímer generat per CA a 0,7V

La rugositat promig del polímer és d'entre 240nm i 320nm, amb un desnivell màxim de 2800 nm. Es pot observar com mitjançant aquest mètode la superfície és relativament homogènia i amb desnivells poc pronunciats.

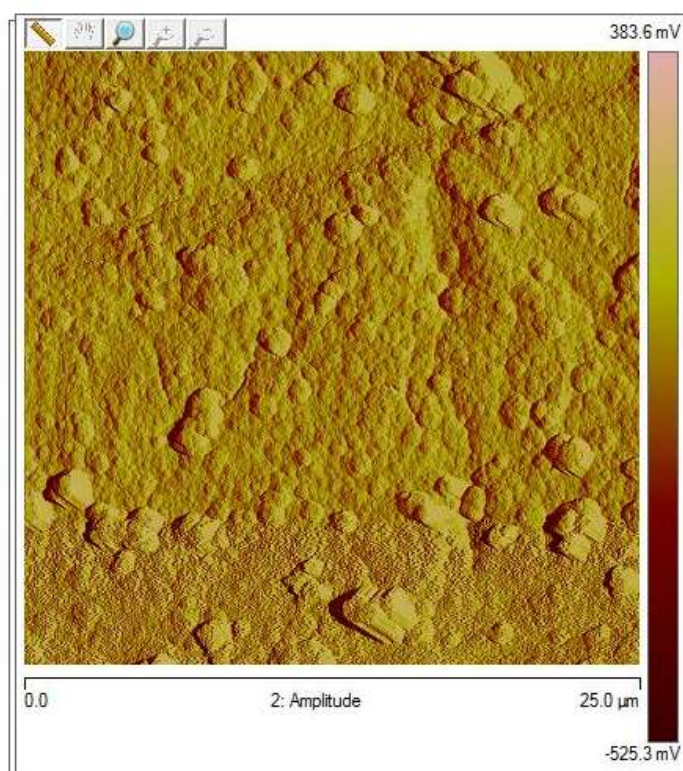
Les imatges obtingudes de l'AFM són les següents:

Aquesta imatge 3D ens mostra la secció de la superfície del polímer.



*Il·lustració 18 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V*

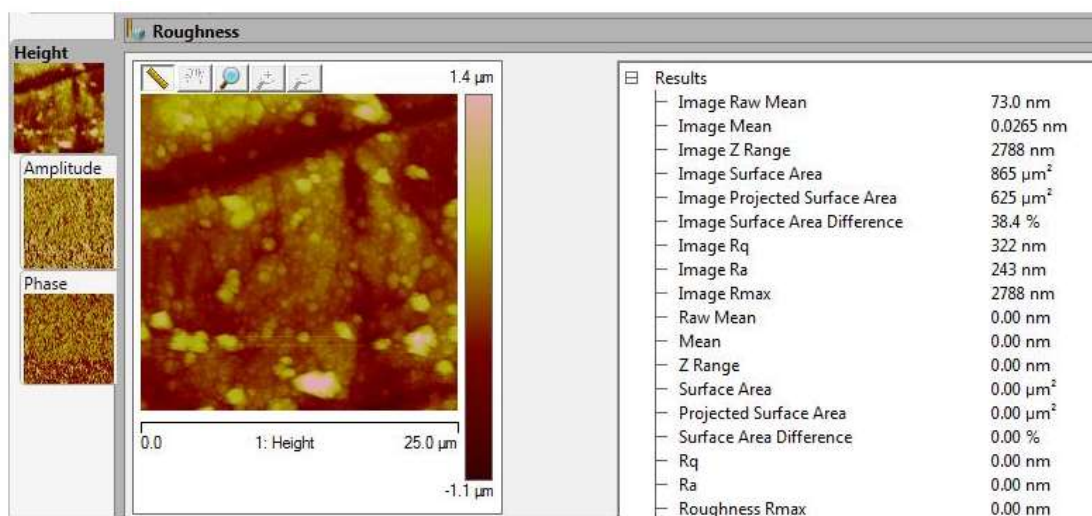
Aquesta és una vista superior de la superfície estudiada:



Il·lustració 19 - Imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V

A la **Il·lustració 19** es pot veure clarament una superfície suavitzada, amb pocs desnivells i poc pronunciats. Amb petits agregats amb formes arrodonides que sobresurten de la superfície.

A la següent imatge es pot observar els paràmetres de la imatge, com ara la projecció de la superfície a la que s'ha sotmès a l'AFM ( $625 \mu\text{m}^2$  en aquest cas, i en tots els següents), la superfície real d'aquesta porció de polímer, i la relació entre elles.

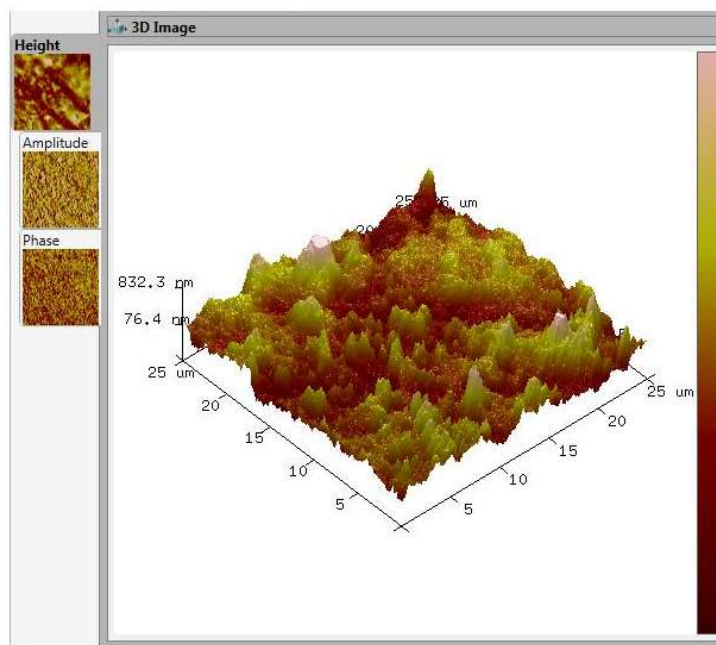


Il·lustració 20 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V

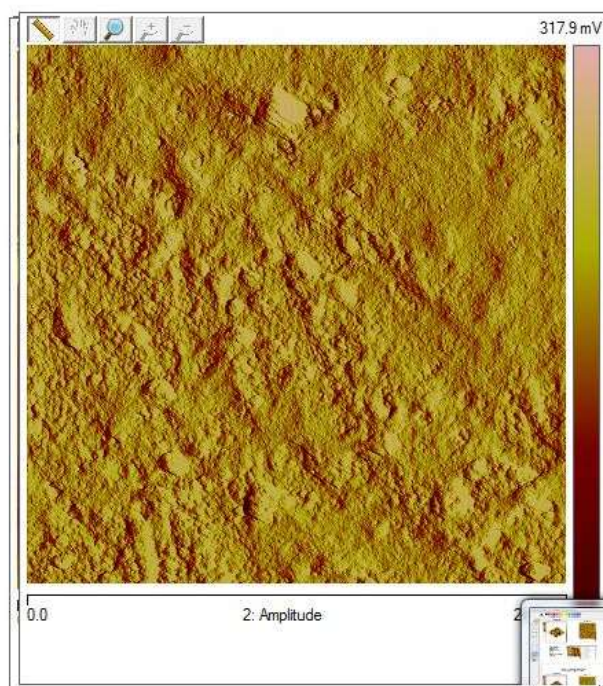
### 9.6.2. Polímer generat per CA a 0,7V sotmès a 50 cicles redox

La rugositat promig del polímer és d'entre 160nm i 210nm. El desnivell màxim és de 2000nm. S'observa una disminució significativa de la rugositat entre el primer escaneig i aquest.

Les imatges obtingudes són les següents:



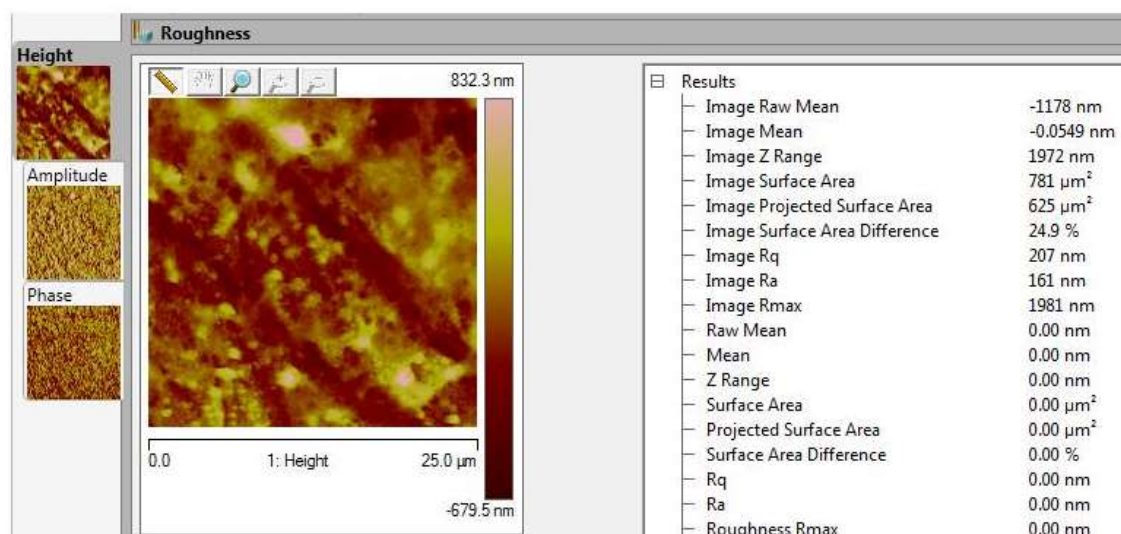
Il·lustració 21 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox



Il·lustració 22 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox



Aquests són els paràmetres de l'AFM:

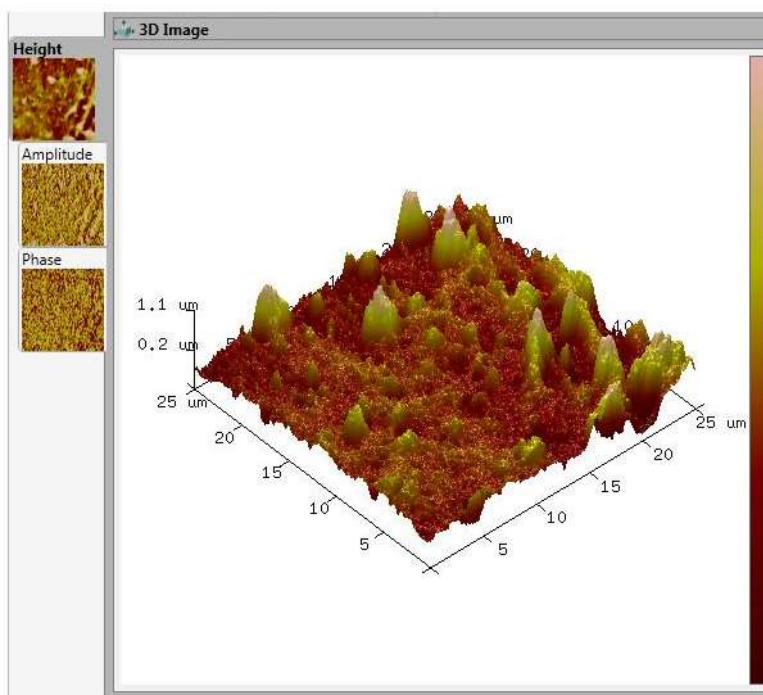


Il·lustració 23 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox

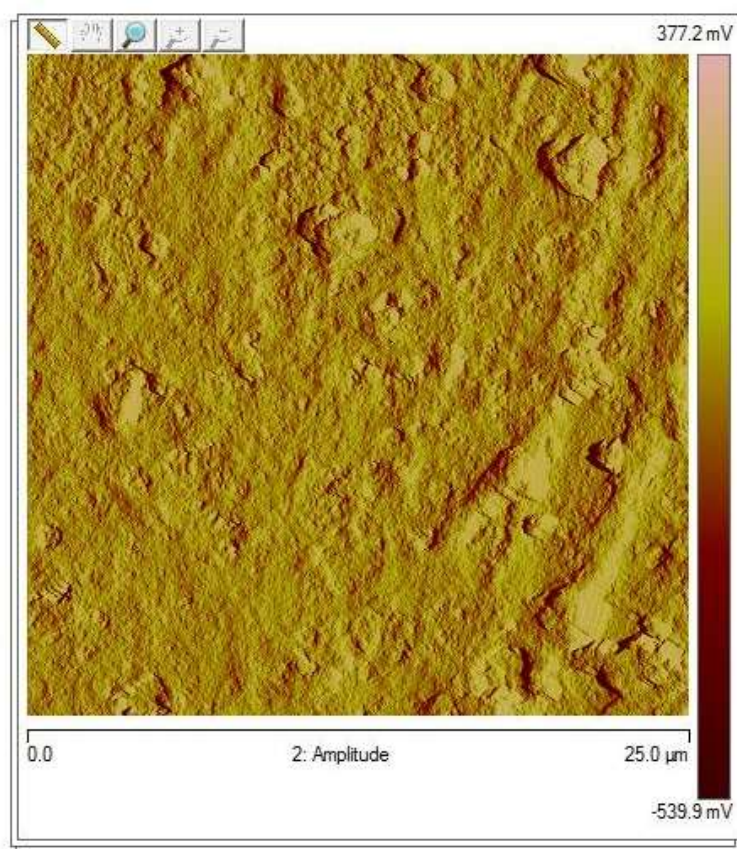
Hi ha una disminució de la superfície total del polímer després dels 50 cicles redox.

### 9.6.3. Polímer generat per CA a 0,7V sotmès a 100 cicles redox

La rugositat promig del polímer després de 100 cicles redox és de 155nm a 215nm, i el desnivell màxim és de 1900nm. Així com hem dit que la diferència entre la primera mostra (0 cicles redox) i la segona (50 cicles redox) era significant, en aquest cas la diferència és mínima en quant a rugositat.

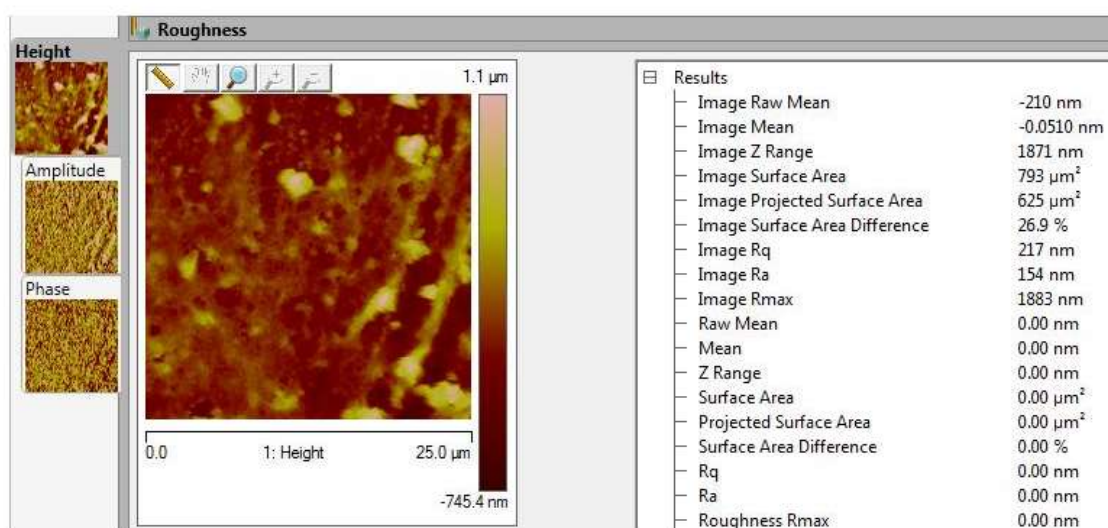


Il·lustració 24- Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox



Il·lustració 25 - Imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox

A la **Il·lustració 25** es pot veure clarament com el polímer va guanyant rugositat respecte a la primera mostra, mostrant una superfície més accidentada.



Il·lustració 26 - Paràmetres de l'imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox

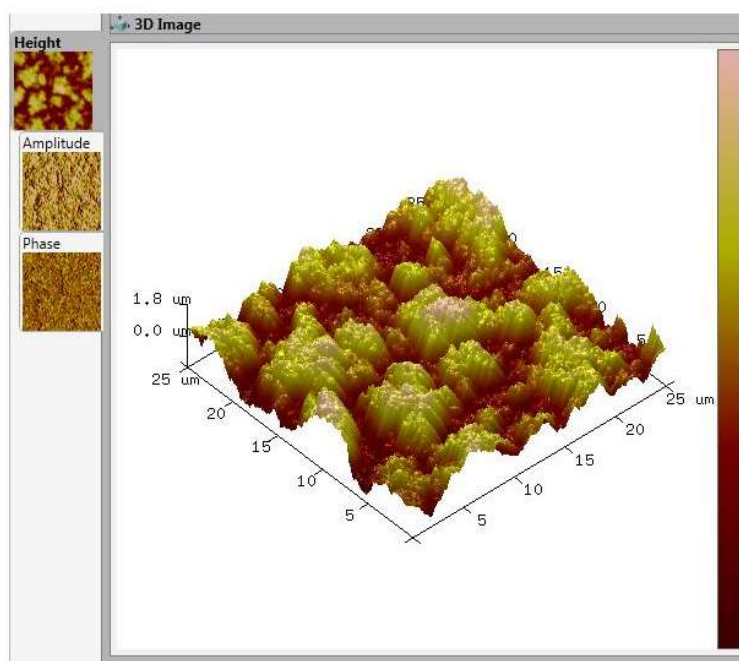
Es pot observar que hi ha un petit augment, poc significatiu, en quant a la superfície total del polímer.

#### 9.6.4. Polímer generat per CV en un interval de -0,5V a 0,7V

En el cas del CV s'observa una elevada discontinuïtat entre agregats, causant una rugositat promig entre 515 nm i 620 nm, i un desnivell màxim de 3200 nm, molt superior al vist a les mostres generades per CA.

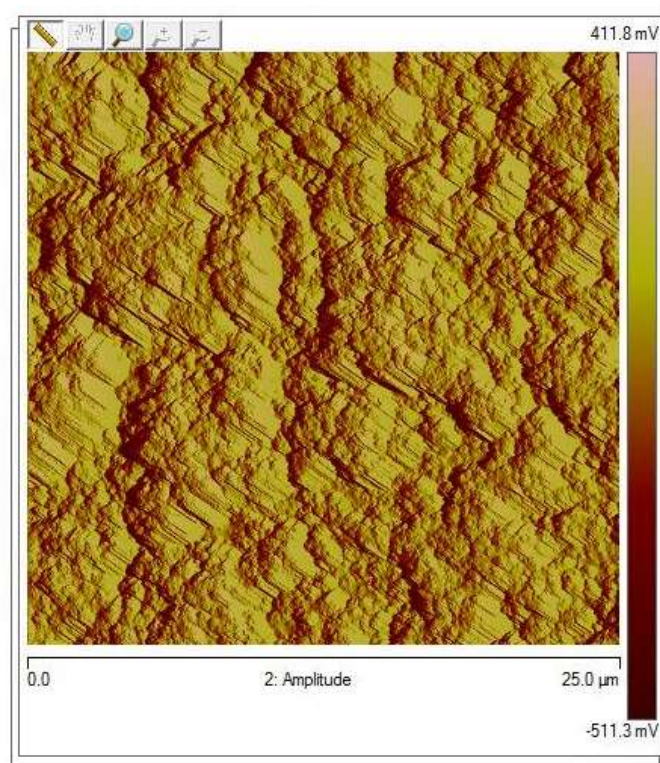
Aquesta diferència de rugositat es deu a que, en la generació del polímer al primer cicle, es creen agregats globulars que, a la seva vegada, s'agrupen en agregats majors, considerablement porosos. Aquests agregats de forma indeterminada es disposen de forma aleatòria sobre el substrat. Això provoca zones amb una gran altura i d'altres amb socs, i fins i tot zones del metall descobertes.

Degut a que mitjançant aquest mètode (on el potencial augmenta i disminueix repetides vegades) s'absorbeix i s'expulsa l'agent dopant de les fibres del polímer per tal d'estabilitzar el sistema, hi ha una pèrdua en l'eficiència de la deposició del polímer.



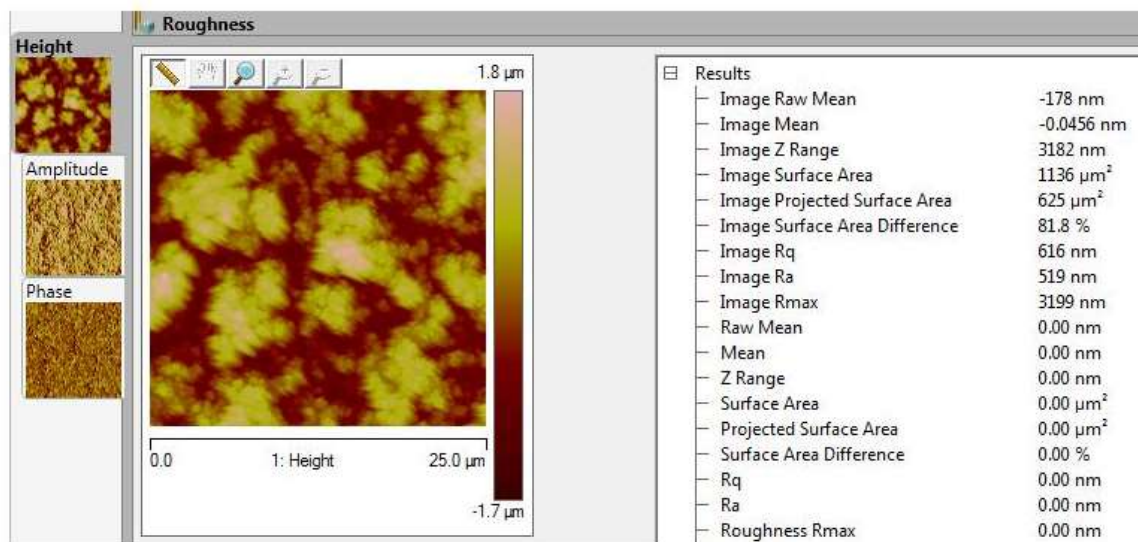
Il·lustració 27 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmCEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V





Il·lustració 28 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V

A diferència de les mostres generades per CA, la superfície de les mostres generades per CV (com es pot observar a la **Il·lustració 28** presenten nombrosos socs i fissures, amb una superfície irregular formada per agregats aleatoris, que s'han dipositat de manera poc ordenada.



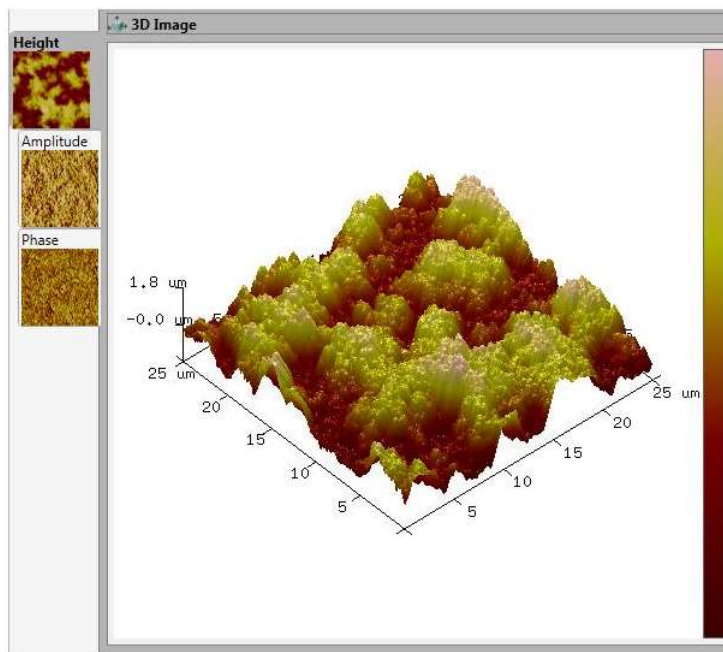
Il·lustració 29 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V

Als paràmetres podem observar que hi ha una gran diferència de superfície respecte a la superfície projectada, degut a la elevada rugositat.

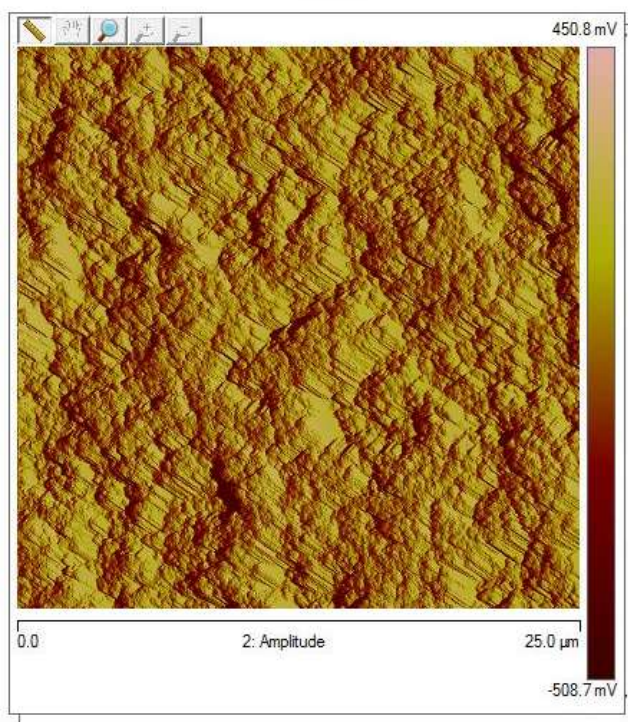


#### 9.6.5. Polímer generat per CV en un interval de -0,5V a 0,7V sotmès a 50 cicles redox

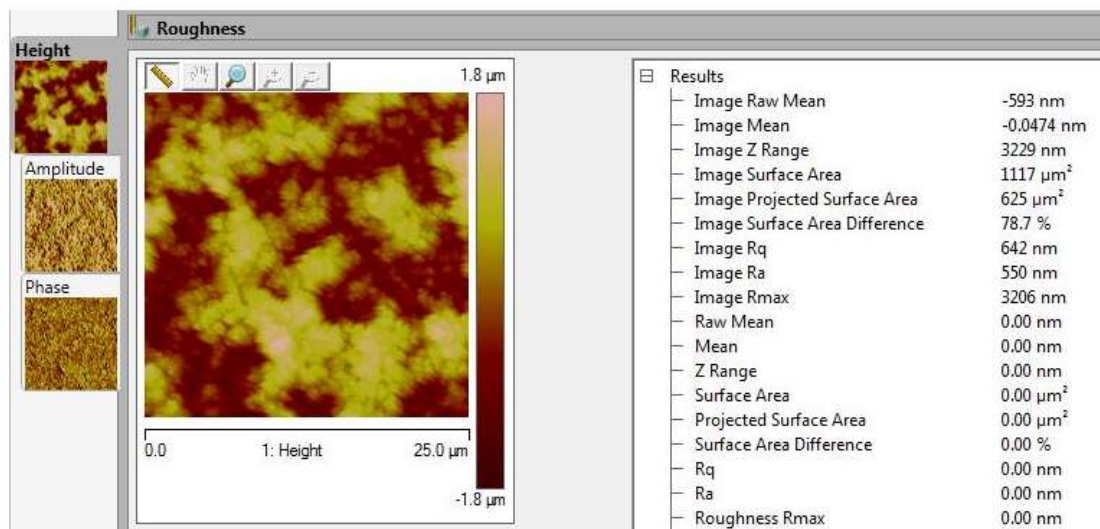
Observant les imatges es pot veure que després dels 50 cicles redox els agregats presenten una forma més arrodonida i estructura globular. La rugositat, però, no varia. La rugositat promig és d'entre 550 nm i 640 nm, i el desnivell màxim, de 3200 nm.



Il·lustració 30 - Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles



Il·lustració 31 - Imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles

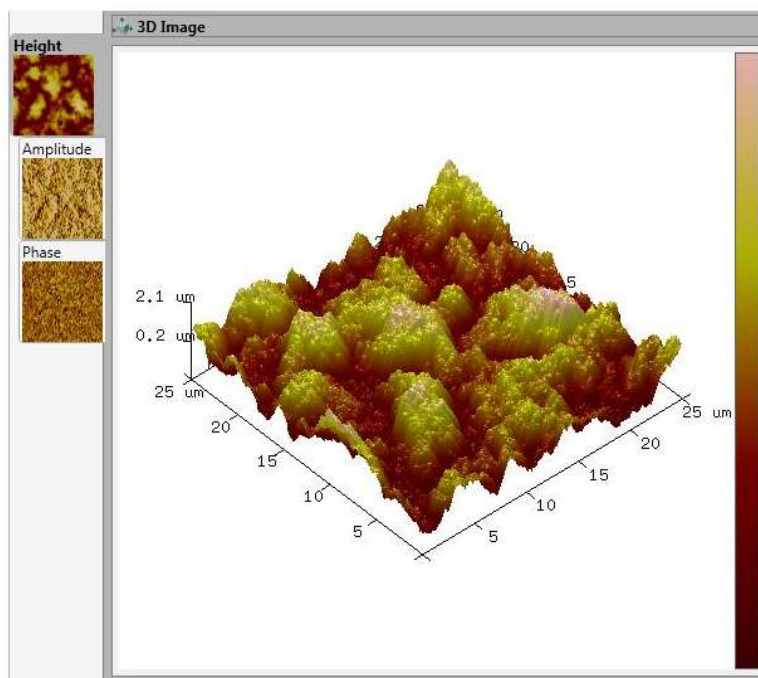


Il·lustració 32 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles

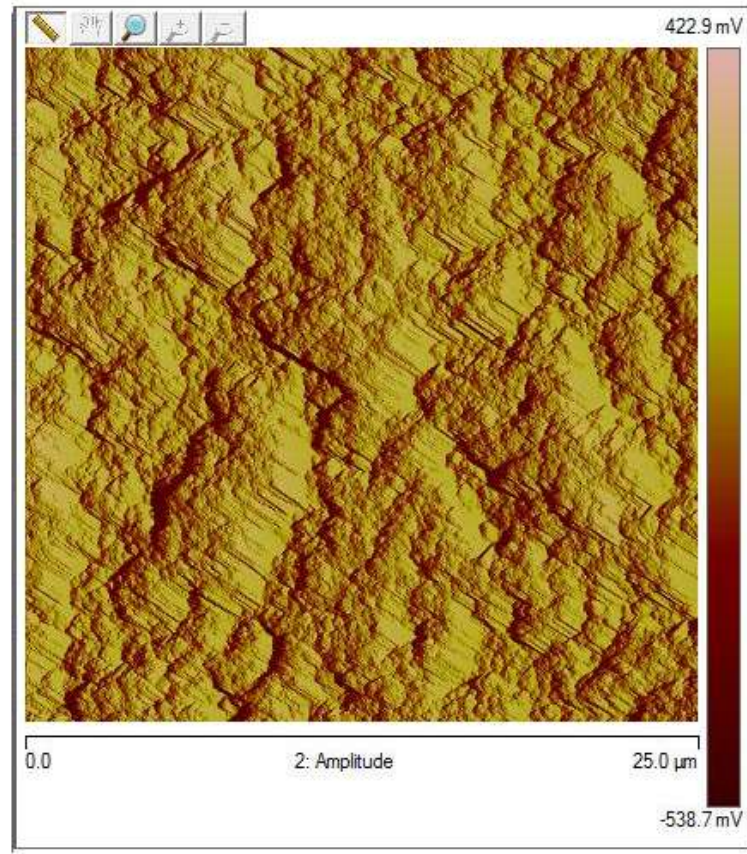
#### 9.6.6. Polímer generat per CV en un interval de -0,5V a 0,7V sotmès a 100 cicles redox

Després d'aplicar els 100 cicles redox tampoc s'observen canvis significatius. La rugositat promig és d'entre 530 nm i 640 nm, i el desnivell màxim de 3375 nm.

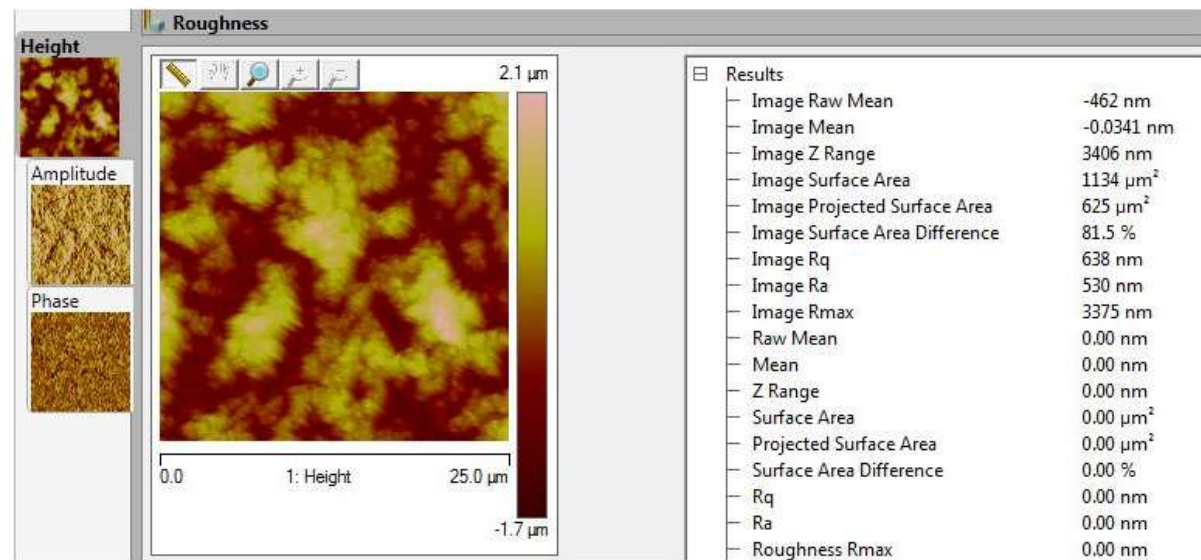
Aparentment, els socs que deixen al descobert la superfície de l'elèctrode fan que els canvis estructurals induïts per l'entrada i sortida dels ions dopants no causi cap alteració en la rugositat dels agregats.



Il·lustració 33- Imatge 3D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles



Il·lustració 34- Imatge 2D generada per AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles

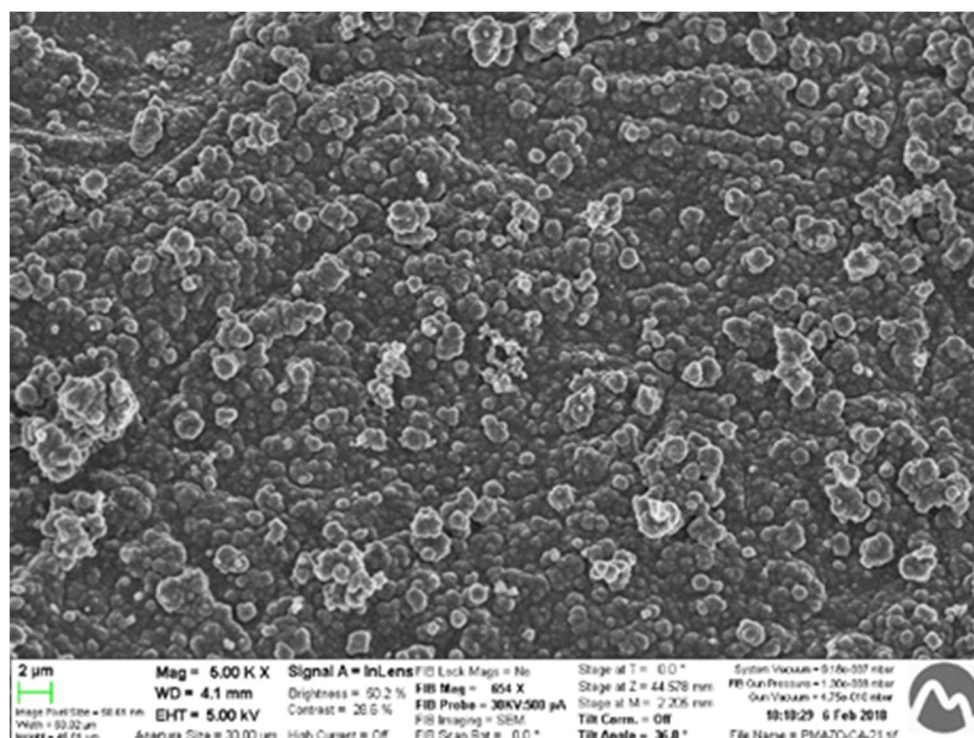


Il·lustració 35 - Paràmetres de l'AFM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles



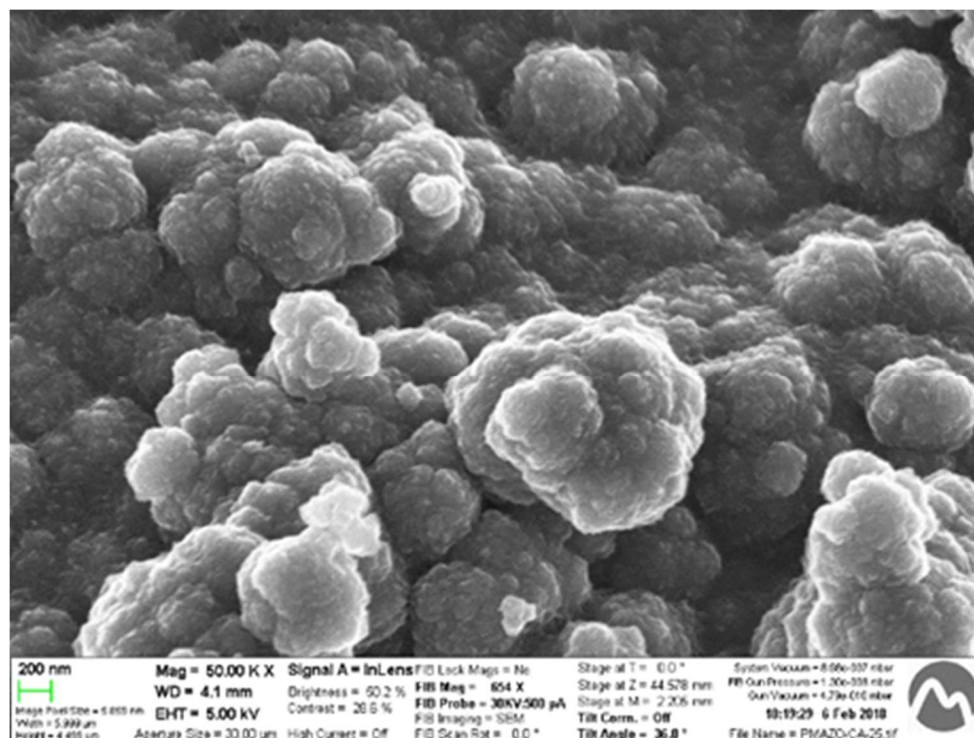
## 9.7. SEM

### 9.7.1. Polímer generat per CA a 0,7V



Il·lustració 36 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V

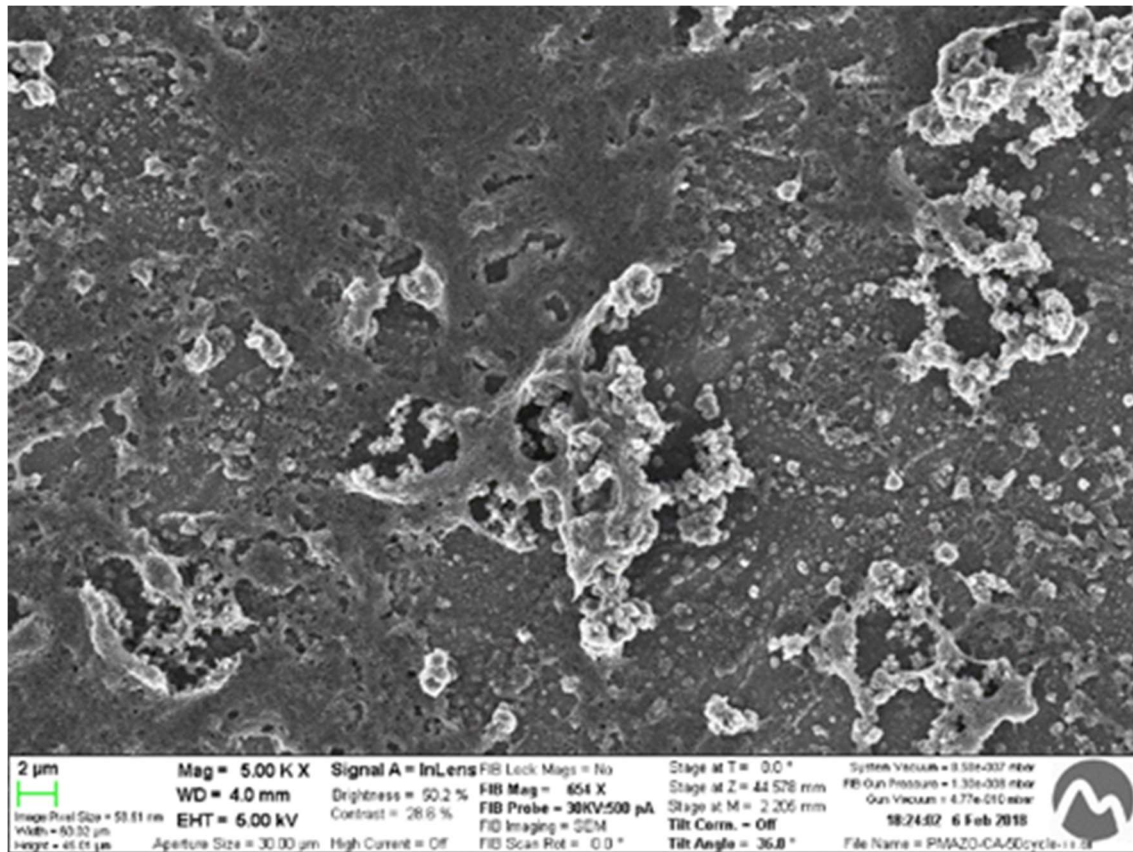
Es pot observar en la **Il·lustració 36** una baixa porositat, i que el polímer acaba en terminals globulars, amb pocs espais buits entre agregats, ocupant tota la superfície de l'elèctrode, tal com es veia en l'AFM.



Il·lustració 37 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generada per cronoamperometria a 0,7V

A la **Il·lustració 37** s'observa més clarament la forma globular de les terminacions de les cadenes de polímer.

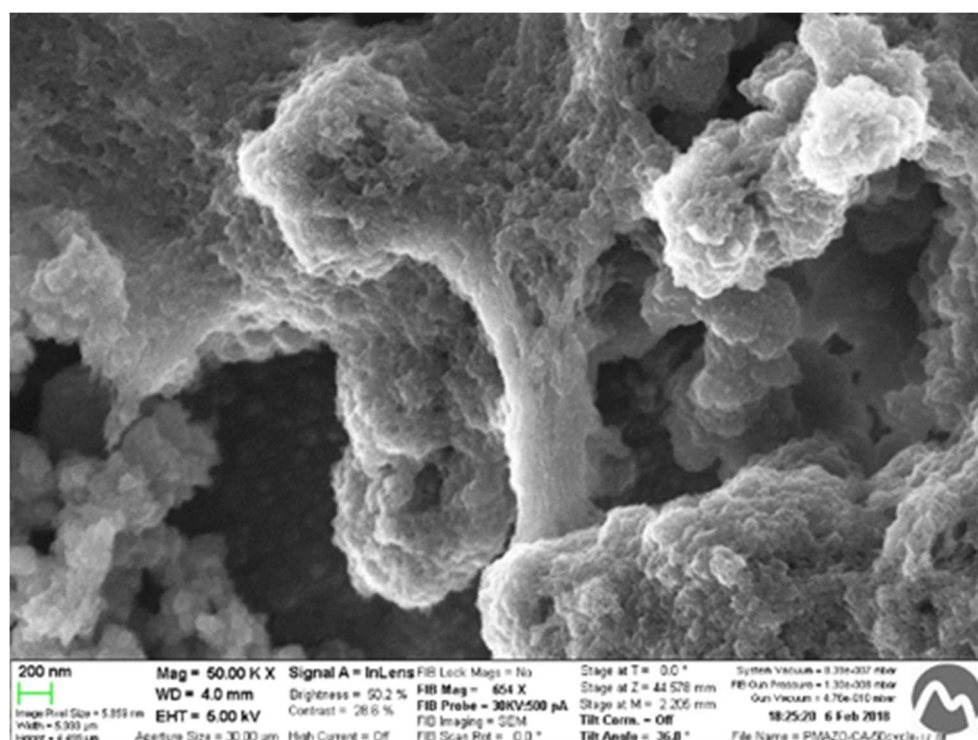
#### 9.7.2. Polímer generat per CA a 0,7V sotmès a 50 cicles redox



*Il·lustració 38 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox*

Es pot observar, en diferents punts de la superfície, el col·lapse de l'estructura del polímer. També es pot veure una disminució de la porositat i la rugositat d'aquest, abans quantificada mitjançant els valors proporcionats per l'AFM.

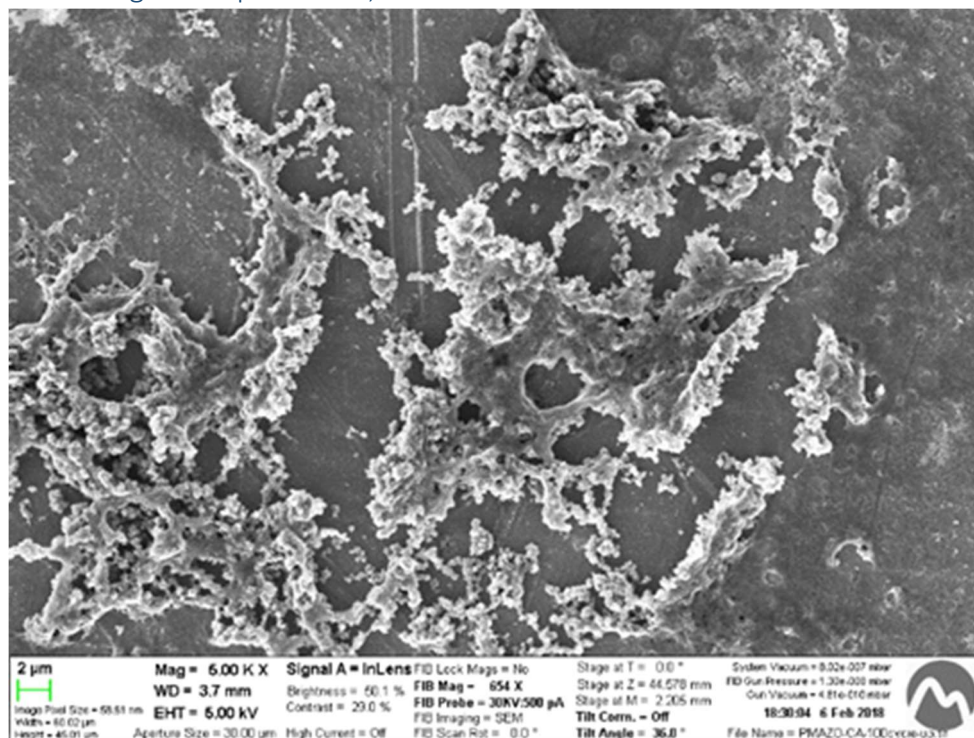




Il·lustració 39 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 50 cicles redox

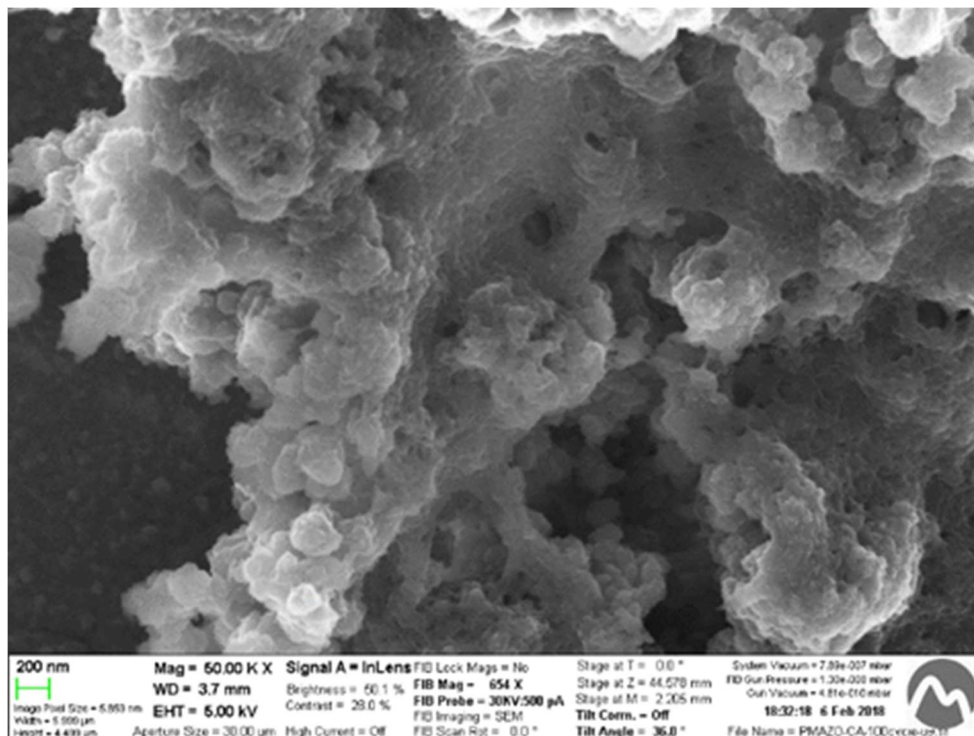
A la Il·lustració 39 es pot veure en detall el trencament de les fibres de polímer degudes als cicles redox.

### 9.7.3. Polímer generat per CA a 0,7V sotmès a 100 cicles redox



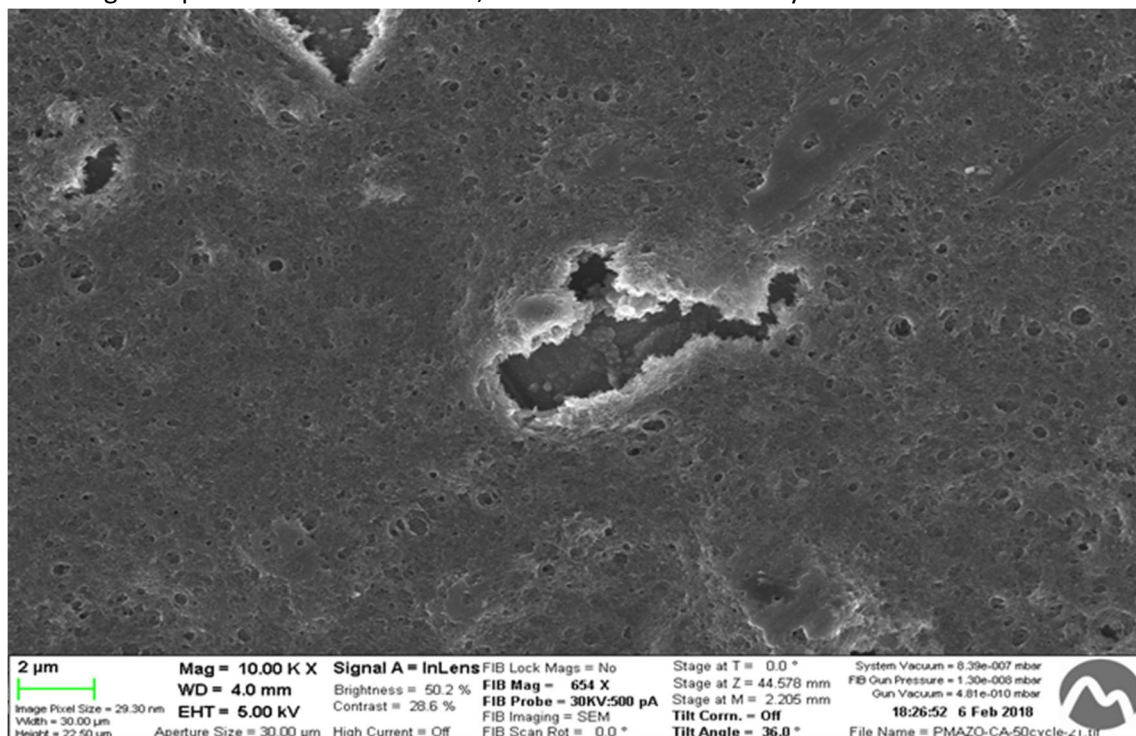
Il·lustració 40 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox

Després de 100 cicles redox, es fa evident la degradació de la superfície del polímer, amb nombrosos trencaments de fibres que desemboquen en el col·lapse general de l'estructura d'aquest.



Il·lustració 41 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox

A la imatge **Il·lustració 41** es pot veure en detall com els glòbuls veuen alterada la seva morfologia respecte a l'anterior mostra, fent-la més fibrosa i menys arrodonida.

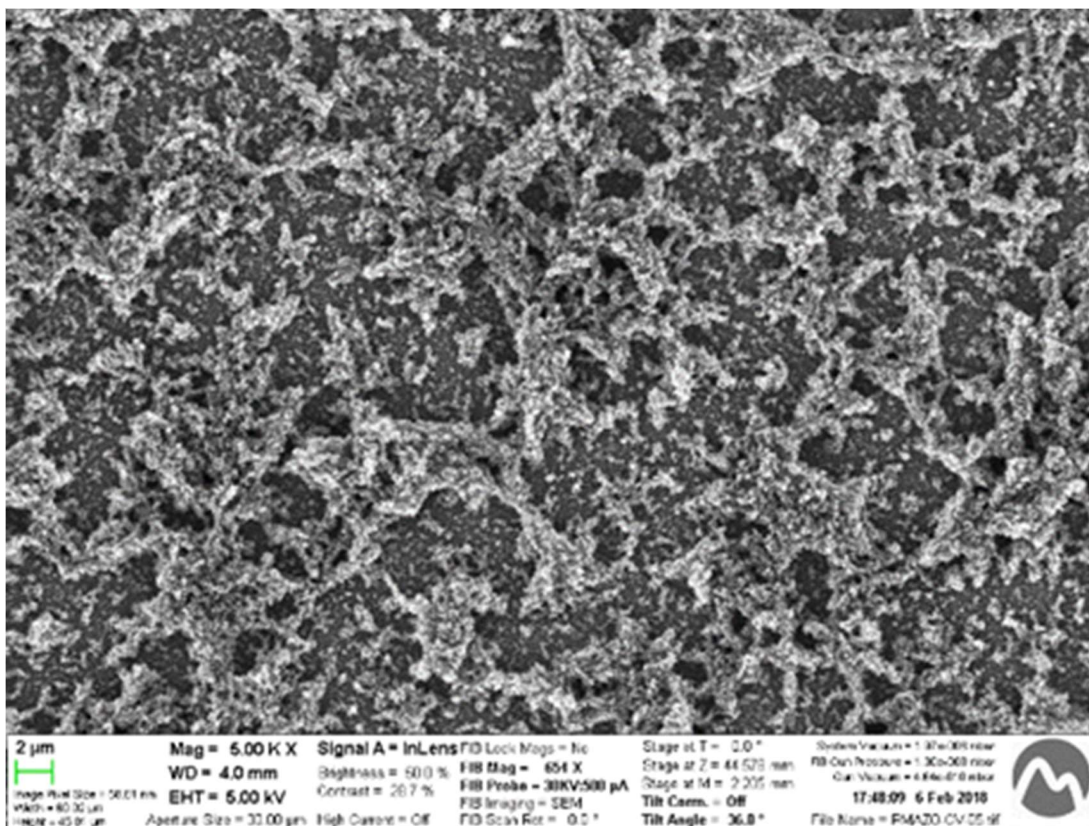


Il·lustració 42 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per cronoamperometria a 0,7V i sotmès a 100 cicles redox. Rotura en les fibres de polímer.



Aquí podem veure, a la **Il·lustració 42**, com el col·lapse del film a través dels repetits cicles redox provoca ruptures físiques molt visibles d'aquest. Aquesta n'és un exemple.

#### 9.7.4. Polímer generat per CV en un interval de -0,5V a 0,7V

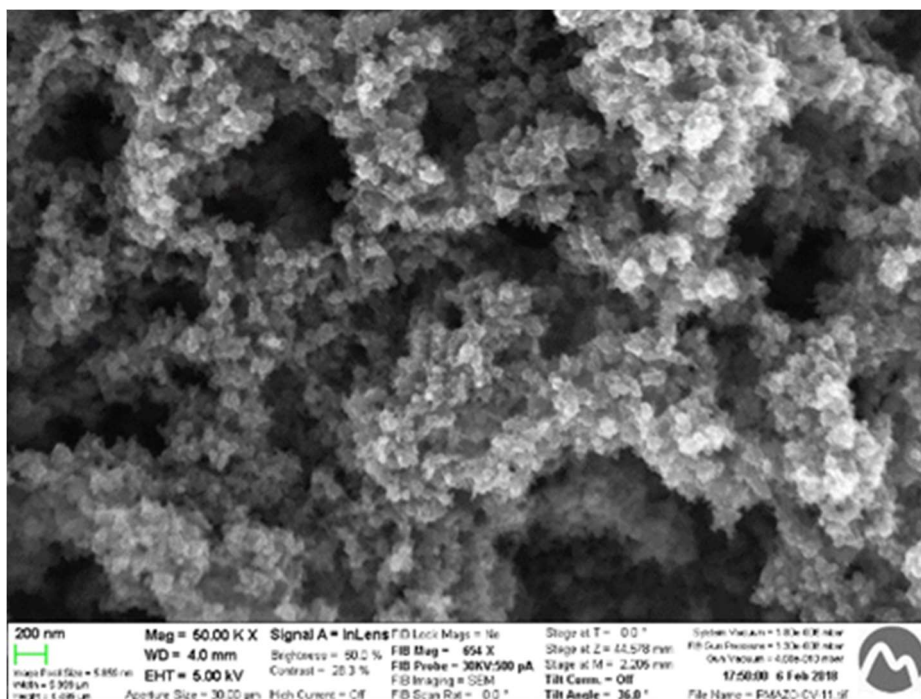


Il·lustració 43 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V

Les cadenes de polímer creixen formant agregats que es van estenent fins a unir-se, deixant espais intermedis.

Tal com s'ha esmentat abans, en la generació per CV es pot veure una gran discontinuïtat entre agregats, que implica una elevada porositat i rugositat.

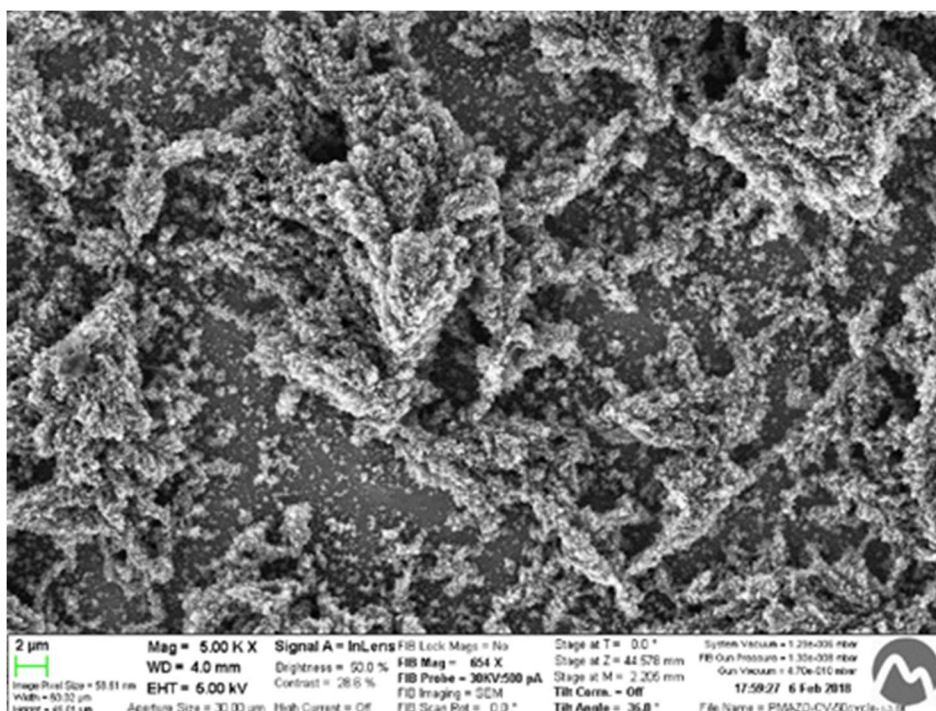




Il·lustració 44 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V

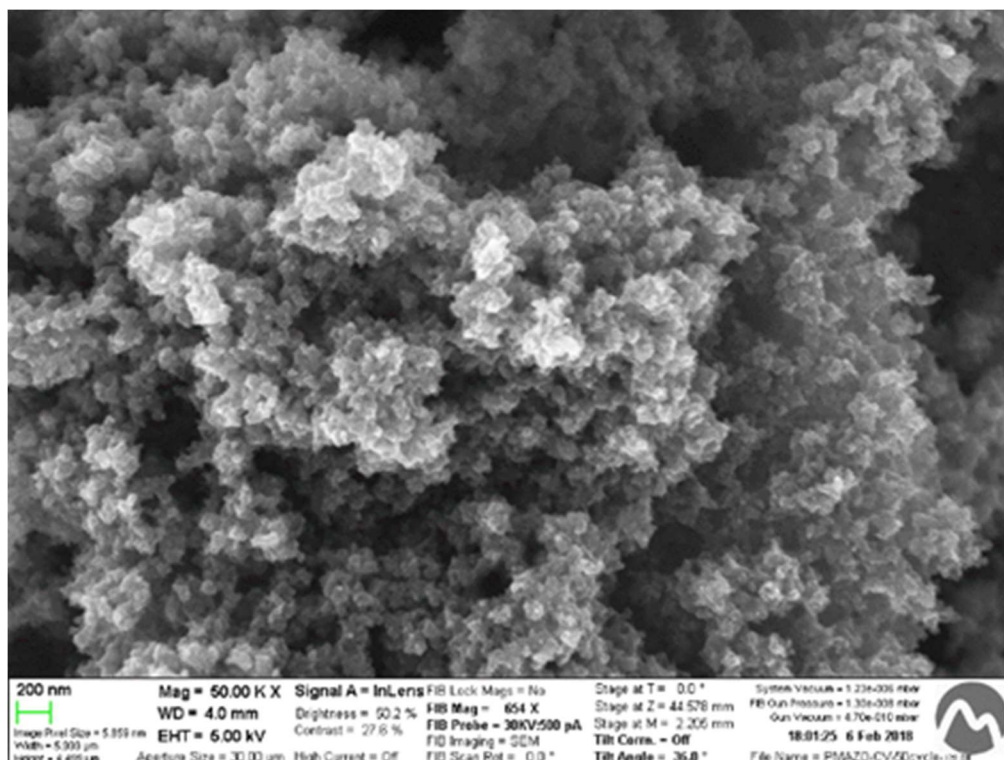
A la **Il·lustració 44** es pot veure més detalladament les terminacions de les cadenes de polímer i la morfologia dels agregats.

#### 9.7.5. Polímer generat per CV en un interval de -0,5V a 0,7V sotmès a 50 cicles redox



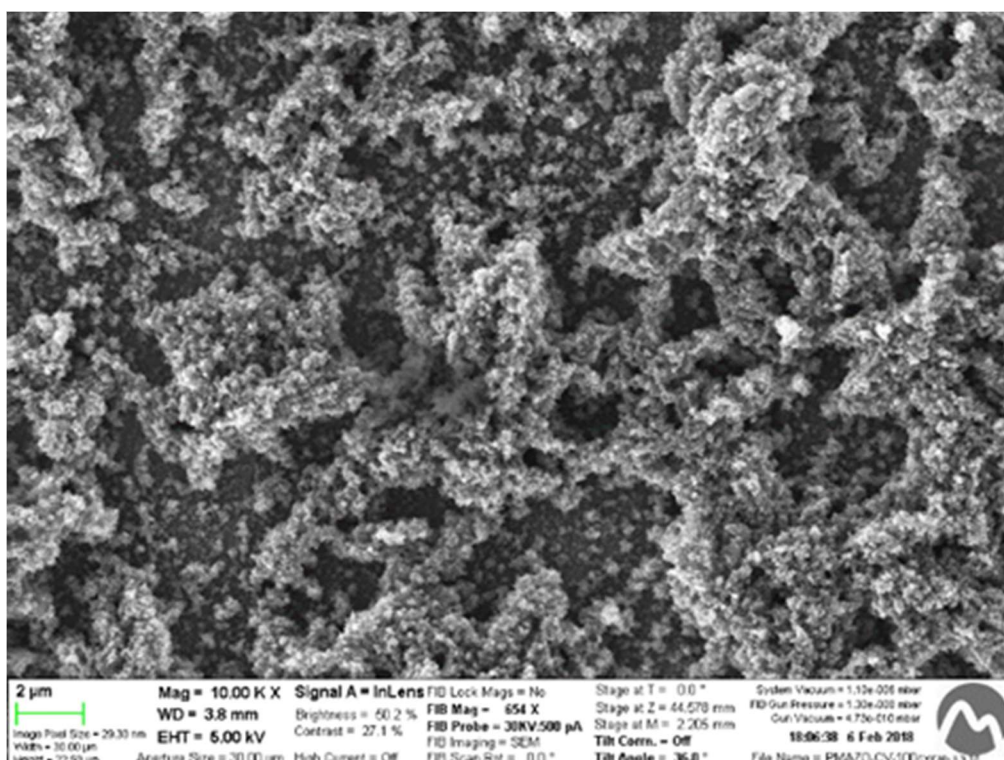
Il·lustració 45 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles

A la **Il·lustració 45** s'aprecia com els socs augmenten de mida i es diferencien els agregats crescuts amb formes irregulars, evidenciant socs que gairebé deixen al descobert la superfície de l'elèctrode.



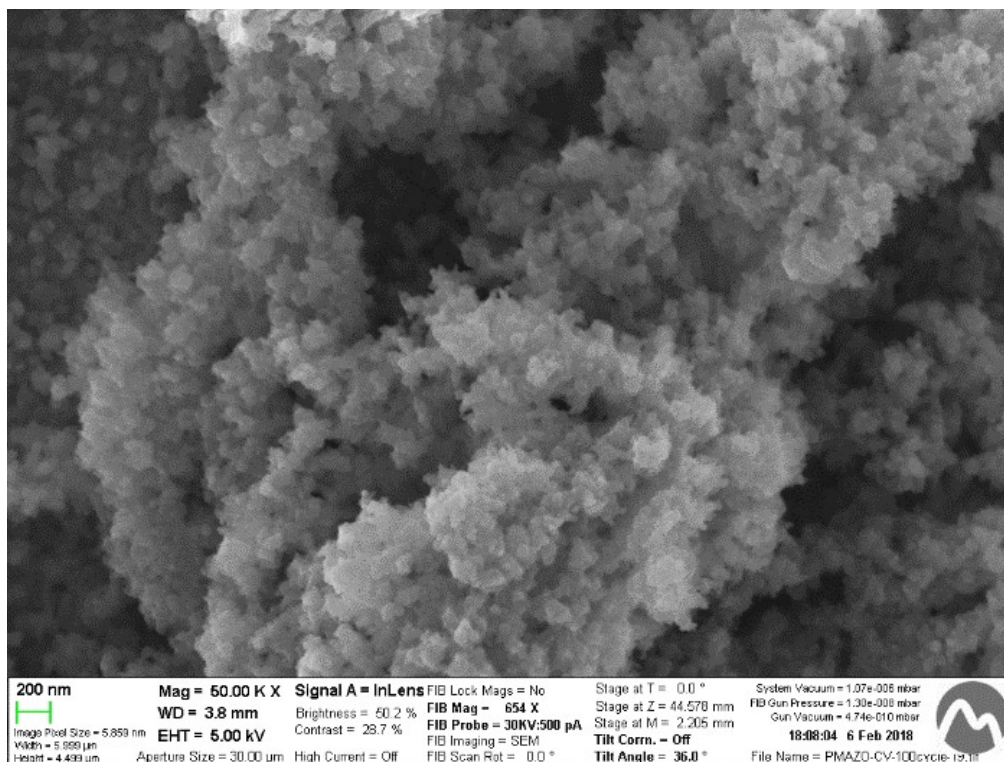
Il·lustració 46 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 50 cicles

#### 9.7.6. Polímer generat per CV en un interval de -0,5V a 0,7V sotmès a 100 cicles redox

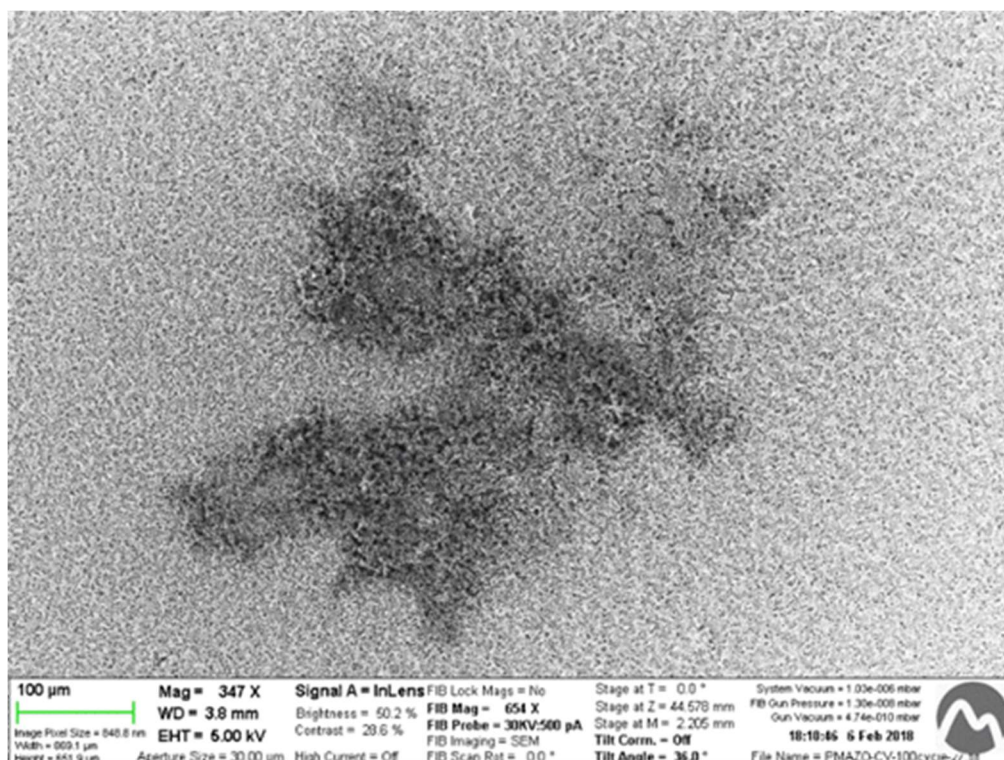


Il·lustració 47 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles



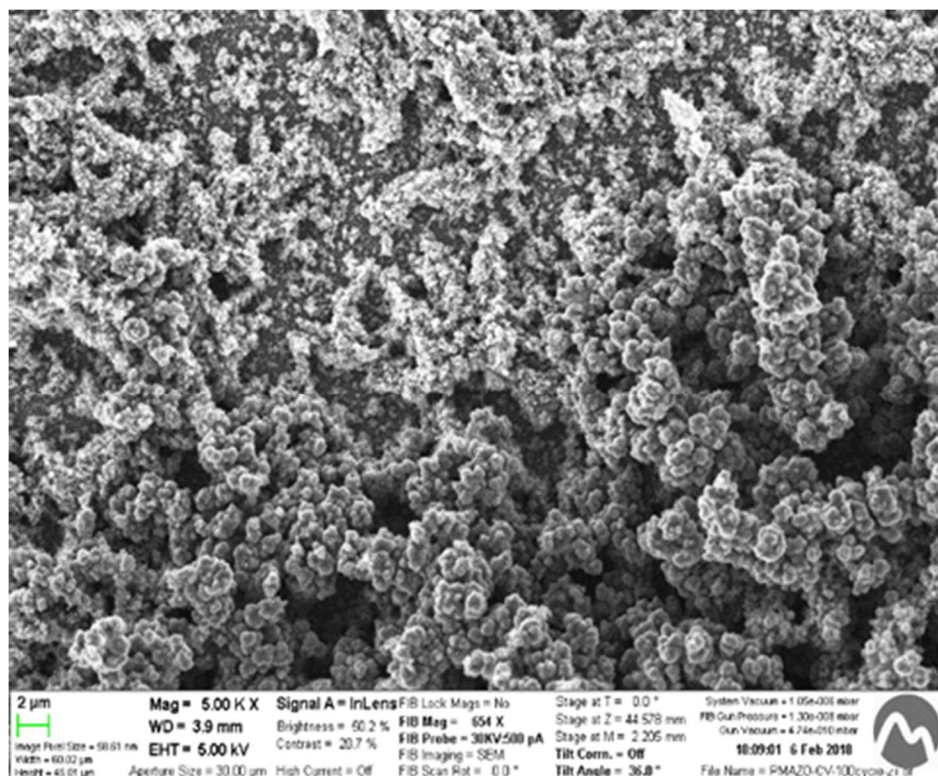


Il·lustració 48 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles



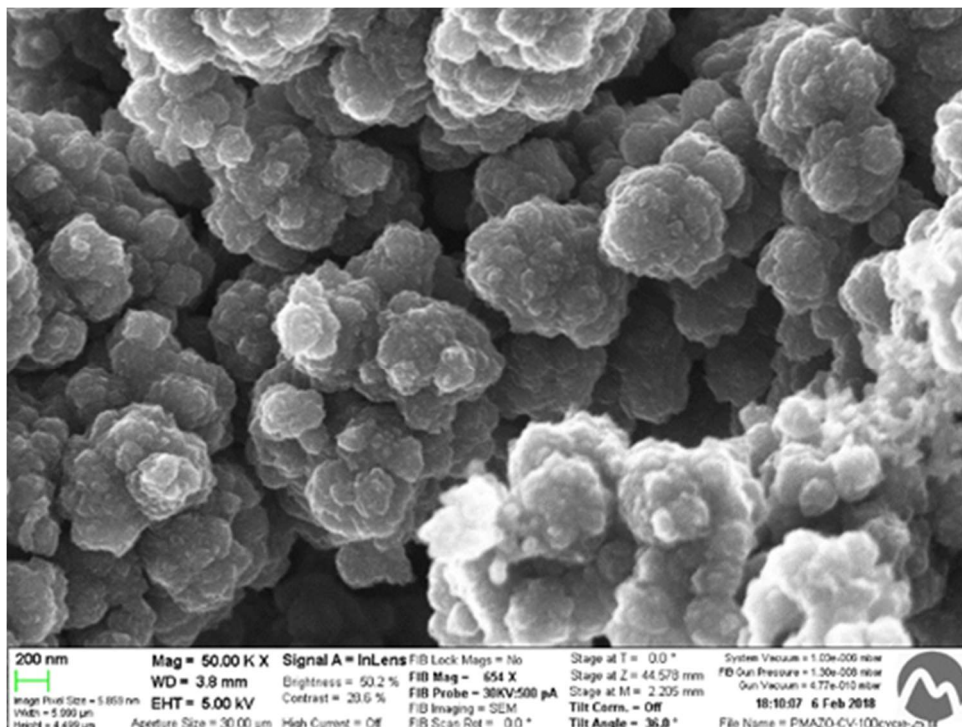
Il·lustració 49 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles. Vista general d'una zona col·lapsada degut als cicles redox

S'observa a la Il·lustració 49 una taca que no és més que una zona col·lapsada a causa dels cicles redox.



*Il·lustració 50 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles. Detall de la interfase entre la zona col·lapsada i la zona sense degradar.*

A la **Il·lustració 50** s'aprecia la interfase entre la zona col·lapsada del polímer (zona esquerra superior) i la zona sense degradar (zona dreta inferior). Clarament es pot diferenciar a l'esquerra l'estructura fibrosa i danyada, i al costat dret les terminacions globulars i els porus entre agregats.



*Il·lustració 51 - Imatge generada per SEM de la superfície d'una mostra de PmcEDOT generat per CV de -0,5V a 0,7V i sotmès a CV de -0,5V a 0,7V 100 cicles. Vista en detall de la zona degradada pels cicles redox*

## 10. IMPACTE MEDIAMBIENTAL

Degut a l'elevat creixement de població, la industrialització de molts països i els constants avenços tecnològics que ha desenvolupat l'ésser humà els últims anys, la contaminació del planeta Terra (en tots els seus àmbits) és un problema real que preocupa a molts científics i ambientòlegs arreu del món.

És per això que és important que es tingui en consideració l'impacte ambiental que pot tenir un projecte abans de dur-lo a terme.

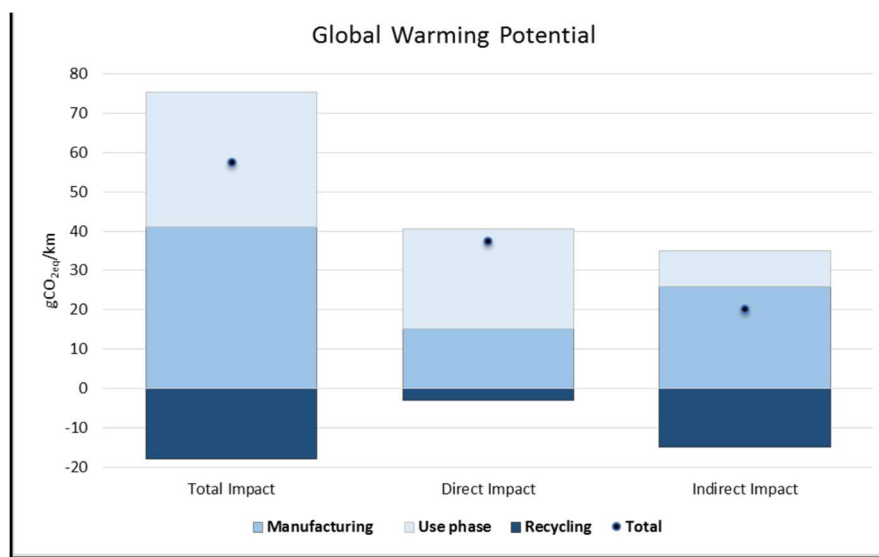
En aquest cas es compararà a un nivell qualitatiu (i força superficial) les bateries més típiques, les d'ió Liti, amb bateries formades a partir de PC.

Les bateries d'ió liti han experimentat un gran creixement en la seva fabricació i utilització al llarg dels últims anys. El motiu d'això és el seu cost relativament reduït, la seva capacitat en relació al seu volum i també la seva lleugeresa, fet que les fa molt aptes per a aparells que han de ser poc pesats, com ara un cotxe o bé un telèfon mòbil. Degut a totes aquestes característiques, es preveu que segueixin sent utilitzades durant molts anys.

La realitat d'aquest tipus de bateries, però, és que també són contaminants. L'impacte d'aquestes en el medi ambient va des de l'emissió de CO<sub>2</sub>, fins a l'acidificació del terra (emissió de SO<sub>2</sub>). Aquestes emissions es produeixen durant la seva fabricació i durant el seu ús, i només es poden prevenir parcialment amb el seu reciclatge.

La gestió dels residus de bateries de liti, però, no està regulada a gaires països. [5]

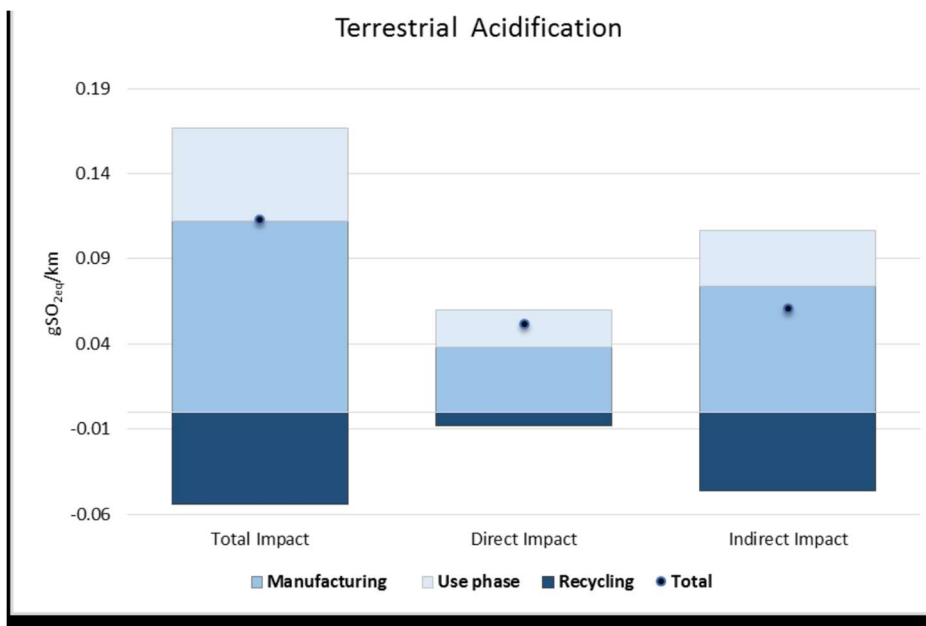
Al **Gràfic 21** es pot veure un càlcul de les emissions de CO<sub>2</sub> per km que provoquen les bateries de liti d'alt rendiment d'un cotxe elèctric.



Gràfic 21 - Impacte mediambiental de les bateries de liti d'alt rendiment d'un cotxe elèctric. Emissions de CO<sub>2</sub> (g/km). Gràfic extret de: *Environmental and Economic Performance of an Li-Ion Battery Pack: A Multiregional Input-Output Approach* - Javier Sanfèlix, Cristina de la Rúa, Jannick Hoejrup Schmidt, Maarten Messagie i Joeri Van Mierlo



Al **Gràfic 22** es pot veure l'acidificació del medi (en  $\text{gSO}_2$ ) que provoca la bateria d'ió liti d'un cotxe elèctric per km.



Gràfic 22 - Impacte mediambiental de les bateries de liti d'alt rendiment d'un cotxe elèctric. Emissions de  $\text{SO}_2$  ( $\text{g}/\text{km}$ ). Gràfic extret de: *Environmental and Economic Performance of an Li-Ion Battery Pack: A Multiregional Input-Output Approach* - Javier Sanfèlix, Cristina de la Rúa, Jannick Hoejrupschmidt, Maarten Messagie i Joeri Van Mierl

Així doncs, les bateries basades en els polímers conductors són una gran oportunitat per a reduir les emissions de substàncies tòxiques per al medi ambient, gràcies a la seva versatilitat i la seva variabilitat en la composició.

A més a més, tot i que encara no hi ha estudis sobre les emissions produïdes per les bateries creades a partir de polímers conductors, aquestes tenen diversos avantatges respecte a les bateries basades en liti. Sent alguns d'ells que les primeres tenen molt menys risc de sobreescalfament, a més d'evitar la presència de substàncies inflamables i/o tòxiques, com el liti i el plom. A més, a diferència de les segones, són més fàcils d'eliminar, ja que es poden eliminar incinerant-les sense formar cap tipus de cendra o gas tòxics, mentre que les bateries de liti no són tan senzilles de degradar. [5]

En quant al projecte en sí, l'impacte mediambiental és molt reduït, i és fàcilment evitable amb una correcta gestió dels residus generats en la formació dels polímers. A més a més, mentre que la majoria de polímers són extremadament difícils de degradar, el PmcEDOT és fàcil de netejar, podent-se retirar de qualsevol superfície amb acetona.

## 11. CONCLUSIONS

Les conclusions que es poden extreure del present projecte són les següents:

- S'ha aconseguit generar el polímer PmcEDOT a partir del monòmer correctament mitjançant tant el mètode de cronoamperometria com el de ciclovoltamperometria, obtenint en ambdós casos films estables de polímer, ben adherits al suport i adequats pels assajos de caracterització posteriors.
- El potencial de generació òptim del PmcEDOT és aproximadament 0,7V.
- Caldria més proves de generació per tal de trobar el potencial òptim de generació del polímer, ja que només s'han comparat els resultats de quatre valors discrets.
- En els assajos de determinació de la relació càrrega/massa realitzats als dos polímers conductors estudiats, s'observa linealitat entre els dos paràmetres amb un bon coeficient de correlació. Aquest fet és indicatiu d'un comportament faradaic que garanteix l'absència de reaccions paral·leles durant l'electrogeneració.
- De la determinació de la capacítancia específica realitzada a les mostres de PEDOT i de PmcEDOT, es pot concloure que el PEDOT presenta una major capacitat d'emmagatzematge de càrrega que el PmcEDOT.
- Al sotmetre un polímer conductor a repetits cicles redox les seves propietats electroquímiques es veuen afectades negativament. Es redueix la seva conductivitat i la seva capacitat d'emmagatzemar càrrega a cada cicle aplicat.
- El PEDOT presenta una major electroactivitat que el PmcEDOT en condicions similars de generació.
- El PmcEDOT presenta una estabilitat als cicles redox repetits considerablement major a la del PEDOT.
- El PmcEDOT es diposita formant agregats amb terminacions d'estructura globular.
- En l'estudi morfològic per AFM i SEM realitzat al PmcEDOT electrogenerat per cronoamperometria i per ciclovoltamperometria, s'observa que l'estructura obtinguda per electrogeneració CV té uns valors de rugositat majors i és més porosa que la obtinguda per CA. En el primer cas doncs, cal esperar un comportament elèctric de millors característiques.
- Al sotmetre al PmcEDOT a repetits cicles redox es perd l'estructura globular de les seves terminacions, per obtenir estructures més fibroses i tenses.
- La degradació soferta pel polímer en sotmetre'l a successius cicles d'oxidació-reducció no només afecta les seves propietats elèctriques, sinó que també s'ha pogut constatar que hi ha un deteriorament del material, apareixent esclatxes i discontinuïtats observables a ull nu.





# 13. PRESSUPOST

### 13.1. PRESSUPOST DEL PROJECTE

A continuació es detallaran tots els costos derivats d'aquest projecte, junt amb un càlcul el més minuciós possible per a estimar l'impacte econòmic total d'aquest. En aquest petit càlcul s'inclouran tots els costos materials en quant a material de laboratori bàsic, material de laboratori específic, costos provinents dels reactius químics emprats en els diferents assajos, material electrònic, etc., costos provinents del software emprat tant per als assajos com per a l'anàlisi de les dades obtingudes, els costos humans dels treballadors que han participat directa o indirectament en aquest projecte i els costos bàsics d'aigua i electricitat.

### 13.2. COSTOS MATERIALS

Aquests costos inclouran tot el material bàsic de laboratori, el material específic per als experiments realitzats i els reactius químics descrits al capítol 4.

#### 13.2.1. Material de laboratori

La següent taula mostra tots els estris emprats, segons l'apartat 4.1 MATERIAL DE LABORATORI. El preu de cada producte ha estat calculat basant-se en un preu unitari aproximat de mercat, multiplicat pel nombre d'unitats emprades. Tots els preus següents contenen l'IVA (21%):

Material de laboratori				
Material	Tipus d'unitat (u)	Preu unitari (€/u)	Unitats	Preu total (€)
Borollador	unitat	12,75	1	12,75
Cel·la electroquímica (100ml)	unitat	122,00	1	122,00
Elèctrode de referència (AgCl/Cl)	unitat	38,45	1	38,45
Elèctrodes de metall	pack	5,00	1	5,00
Espàtula	unitat	2,55	1	2,55
Matràs aforat (20ml)	unitat	3,39	1	3,39
Paper de pesada (500 u)	pack	3,85	1	3,85
Pera de goma	unitat	4,80	1	4,80
Pipetes pasteur (250 u)	pack	13,41	1	13,41
Suport universal	unitat	28,29	1	28,29
Vasos de precipitats	unitat	5,00	5	25,00
			<b>SUBTOTAL</b>	<b>259,49</b>

Taula 35 - Desglossament del cost total dels estris de laboratori emprats en aquest projecte

La suma de tots els costos en material és 259,49€.

#### 13.2.2. Aparells de microscòpia

En aquest apartat venen detallats els costos de l'AFM i el SEM. Aquests dos aparells, que es troben al Centre de Recerca en Tecnologia Multiescala de Barcelona (UPC), són pagats en forma de lloguer, pagant un cost determinat per sessió.

Material de laboratori				
Material	Tipus d'unitat (u)	Preu unitari (€/u)	Unitats	Preu total (€)
AFM (Veeco Dimension 3100)	sessió	24	1	24
SEM (Focused Ion Beam Zeiss Neon40)	sessió	107	1	107
			<b>SUBTOTAL</b>	<b>131</b>

Taula 36 - Desglossament del cost total del lloguer dels aparells de microscòpia

### 13.2.3. Aparells electrònics

En aquesta partida vindran detallats els costos derivats d'aparells electrònics, utilitzats per obtenir i processar la informació dels assajos. Aquests seran el potenciostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT (el qual inclou el cost del software NOVA 2.0), un ordinador per tal de poder fer servir el software necessari, una balança de precisió i una microbalança.

Suposarem que aquests aparells es poden amortir en uns 10 anys. És a dir, només es considerarà la part proporcional al temps de vida útil de l'aparell per a calcular el seu cost, ja que la resta del temps aquests mateixos aparells podran ser emprats en altres projectes.

D'aquesta manera, la fórmula per al càlcul de la despesa serà la següent:

$$\text{Cost amortitzat} = \frac{C_0}{VU} \cdot t_u \quad (7)$$

On:

*Cost amortitzat* (€): Cost de l'aparell en proporció al temps d'ús i a la seva vida útil.

$C_0$  (€): Cost inicial de l'aparell (IVA 21% inclòs)

$VU$  (anys): Vida útil de l'aparell; temps durant el qual aquest aparell estarà operatiu. En aquest cas es consideraran 10 anys per a cada aparell.

$t_u$  (anys): Temps d'ús. Temps durant el qual un aparell és utilitzat. En aquest cas es consideraran 10 mesos (0,83 anys), que són la durada del projecte.

Material electrònic		
Material	Preu unitari (€/u)	Cost amortitzat (€)
Balança de precisió	711,48	59,29
Microbalança	12473,94	1039,50
Potenciostat/Galvanostat (AUTOLAB PGSTAT204) i software NOVA 2.0	5810,85	484,24
Ordinador	600	50,00
	SUBTOTAL	1633,02

Taula 37 - Desglossament dels costos dels aparells electrònics emprats per al projecte, considerant un amortiment segons el temps de vida útil i el temps d'ús.

### 13.2.4. Reactius químics

Els costos derivats dels reactius químics seran calculats a partir d'un cost de mercat estimat per unitat de mesura (euros per gram o euros per mil·lilitre), multiplicat per la quantitat que s'ha emprat en total. No es considerarà l'envàs complet, ja que s'amortitzaran els reactius fent-los servir en altres experiments.

Reactius químics				
Material	Tipus d'unitat (u)	Preu unitari (€/u)	Unitats	Preu total (€)
Perclorat de liti (LiClO <sub>4</sub> )	g	4,20	1,86	7,81
3,4-etilendioxitiofè	ml	6,72	5,32E-06	0,00
Acetonitril	ml	0,12	175	21,35
4,4'-dibromobifenil	g	0,97	5	4,84
Àcid acètic glacial	ml	0,04	100	7,00
Àcid Nítric	ml	0,07	4	0,28
Àcid sulfúric	ml	1,80	8	14,40
Trietil fosfit	ml	2,88	60	172,80
Hidrur de sodi	g	4,33	0,15	0,65
Iodur de metil	ml	1,12	0,4	0,45
THF	ml	0,69	80	54,80
nButil-Liti (1,6M)	ml	0,57	10	5,70
Clorur de tributil estany	g	3,25	9,2	29,90
Diclorometà	ml	0,64	30	19,20
			<b>SUBTOTAL</b>	<b>339,18</b>

Taula 38 - Desglossament del cost total dels reactius químics emprats en aquest projecte. Algunes xifres no concorden totalment; això és degut a l'arrodoniment.

Tots aquests preus contenen l'IVA (21%).

### 13.3. COSTOS DE SOFTWARE

Els costos de software corresponen a les llicències dels programes informàtics utilitzats per a realitzar aquest projecte. Això inclou el software OriginPro 9.0 i el Microsoft Office Excel per al tractament de dades obtingudes amb els aparells, el Microsoft Office Word per al redactat del projecte i el Microsoft Office PowerPoint, per a la realització de la presentació. Tot el software de Microsoft Office estarà inclòs a la partida Microsoft Office, que inclou tots els programes.

El cost està calculat suposant un preu de llicència anual, dividit entre 12 per estimar el cost mensual, multiplicat pel nombre de mesos que s'ha utilitzat el programa, suposant que hi ha una amortització (la resta del temps, el software serà utilitzat per altres treballadors del laboratori).

Tots els següents costos contenen l'IVA (21%).

Software				
Programa	Tipus d'unitat (u)	Preu unitari (€/u)	Unitats	Preu total (€)
Microsoft Office	mesos	6,58	4	26,33
OriginPro 9.0	mesos	215,20	10	2152,00
			<b>SUBTOTAL</b>	<b>2178,33</b>

Taula 39 - Desglossament del cost total del programari emprat en aquest projecte

El cost de la llicència del software NOVA 2.0 no està inclòs en aquest apartat, ja que la llicència del programa ve inclosa en el preu de l'aparell.

### 13.5. COST DE PERSONAL

D'aquest cost deriven els sous dels treballadors involucrats directa o indirectament en aquest projecte. Aquí s'inclouran el sou d'un Enginyer Químic o d'un Químic que dirigirà i supervisarà tot el projecte. El sou d'un Tècnic de laboratori que realitzarà les proves al laboratori, realitzarà una recerca bibliogràfica, farà un tractament de les dades i finalment redactarà una memòria del projecte. Finalment, es considerarà el sou d'un encarregat de neteja que dedicarà 1h cada dia en què es realitzin proves al laboratori.

El sou de l'Enginyer Químic i el del tècnic de laboratori han estat extrets del document *Encuesta de Salarios y Actividad profesional*, presentat per *Colegios oficiales de Ingenieros Industriales de Álava, Bizkaia, Gipuzkoa y Navarra*, dividint el sou anual mitjà entre les hores laborals anuals aproximades. Aquest sou per hora serà multiplicat per les hores dedicades a cada àmbit.

Sous					
Treballador	Concepte	Tipus d'unitat (u)	Preu unitari (€/u)	Unitats	Preu total (€)
Enginyer Químic	Supervisió projecte	hores	23,86	180	4294,8
Tècnic de laboratori	Recerca bibliogràfica	hores	8,82	20	176,4
	Laboratori	hores		180	1587,6
	Tractament de dades	hores		40	352,8
	Redacció memòria	hores		120	1058,4
Encarregat de neteja	Neteja	hores	5,00	60	300
				SUBTOTAL	7770

Taula 40 - Desglossament del cost total dels sous dels treballadors del projecte

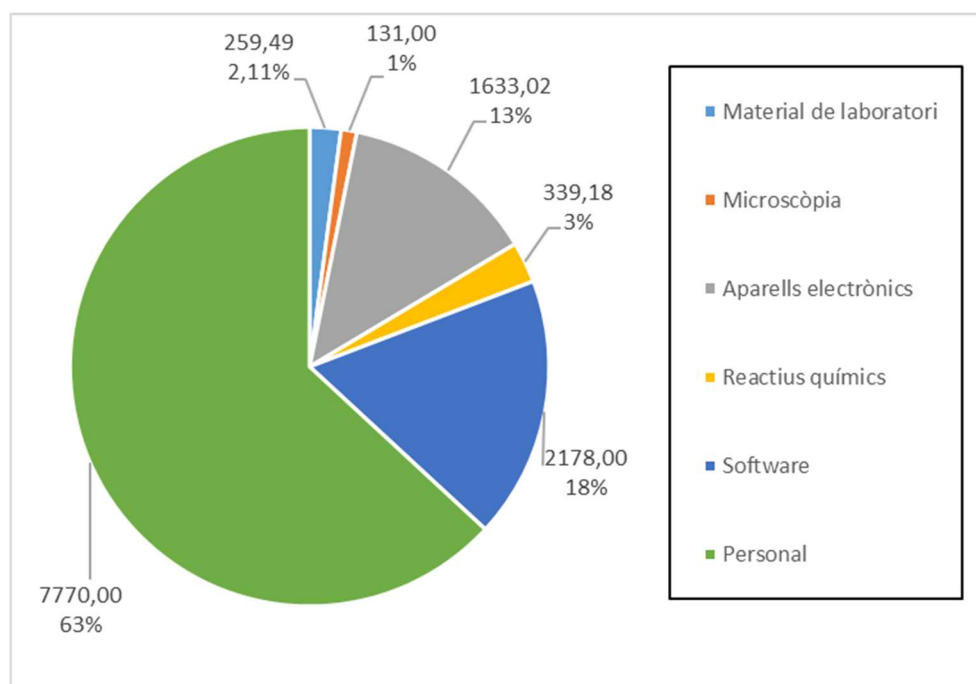
### 13.6. COST TOTAL DEL PROJECTE

Finalment, per concloure el pressupost total del projecte, se sumen totes les partides en un únic valor. A la **Taula 41** es pot observar el cost de cada partida del projecte, i el sumatori final de cadascun d'aquests valors.

Partida	Subtotal (€)
Material de laboratori	259,49
Microscòpia	131,00
Aparells electrònics	1633,02
Reactius químics	339,18
Software	2178,00
Personal	7770,00
<b>TOTAL</b>	<b>12310,69</b>

Taula 41 - Desglossament de les partides generals de tot el projecte i cost total del projecte.

Totes aquestes partides seran representades en un gràfic de sectors per tal de poder comparar millor el seu pes dins del projecte.



Gràfic 23 - Diagrama de sectors dels costos del projecte.

Al **Gràfic 23** es pot observar el pes de cada partida en el projecte, essent el cost de personal el més important (63%), seguit del cost del software i dels aparell electrònics (18% i 13%, respectivament) i per últim els costos dels reactius químics i l'ús dels aparells de microscòpia (suposant un 3% i un 1%, respectivament).

## 14. BIBLIOGRAFIA

- [1] AMROZIA SHAHEEN, WASIF ZIA, MUHAMMAD SABIEH ANWAR, *Band Structure and Electrical Conductivity in Semiconductors*, LUMS School of Science and Engineering, 2010
- [2] ARVIND RAMAN, *Atomic Force Microscopy (AFM)*, Birck Nanotechnology Center, NASA Institute of Nanoelectronics and Computation (I NAC)
- [3] DAVID ARADILLA, FRANCESC ESTRANY, CARLOS ALEMÁN, *Symmetric Supercapacitors Based on Multilayers of Conducting Polymers*, The Journal of Physical Chemistry, 115, pg. 8430-8438, 2011
- [4] DAVID ARADILLA, MARIA M. PÉREZ-MADRIGAL, FRANCESC ESTRANY, DENISE AZAMBUJA, JOSÉ I. IRIBARREN, CARLOS ALEMÁN, *Nanometric ultracapacitors fabricated using multilayer of conducting polymers on self-assembled octanethiol monolayers*, Elsevier, Organic Electronics 14, pg. 1483-1495, 2013
- [5] HIROYUKI NISHIDE, KENICHIROH KOSHIKA, KENICHI OYAIZU, *Environmentally benign batteries based on organic radical polymers*, IUPAC, Pure Applied Chemistry, Vol. 81, No. 11, pg. 1961-1970, 2009
- [6] JAVIER SANFÉLIX, CRISTINA DE LA RÚA, JANNICK HOEJRUP SCHMIDT, MAARTEN MESSAGE, JOERI VAN MIERLO, *Environmental and economic performance of an Li-Ion Battery Pack: A Multiregional Input-Output Approach*, Electrotechnical Engineering and Energy Technology, Mobility and Automotive Technology Research Group (MOBI), Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium, 2016
- [7] L. G. WADE Jr, *Organic Chemistry Vol. 2*, 7th Edition, Whitman college, PEARSON EDUCACIÓN, Mexico, 2011
- [8] MILICA M GVOZDENOVIC, BRAIMIR Z JUGOVIC, JASMINA S STEVANOVIC, BRANIMIR N GRGUR, *Electrochemical synthesis of electroconducting polymers*, ACHE, 68, pg. 673-684, 2014
- [9] OLGA PYSHKINA, ALEKSEJS KURBAKOV, VLADIMIR SERGEYEV *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Synthesis and Properties*, Moscow State University, Scientific Journal of Riga Technical University, Volume 21, 2010, pages 50-52
- [10] PETER J. HESKETH, DURGA MISRA, *Conducting Polymers and Their Applications*, The Electrochemical Society, Interface, pg 61, 2012
- [11] R N JAGTAP & A H AMBRE, *Overview literatura on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important Applications for polymer characterization*, Polymer Engineering and Technology Department, Institute of Chemical Technology (UICT), University of Mumbai, Matunga, Mumbai 400 019, India
- [12] RAMANJEET KAUR, *Scanning Electron Microscope*, Physics Department, R.S.D. College, Firozpur (Punjab) India
- [13] SETH C. RASMUSSEN, *The path to conductive polyacetylene*, North Dakota State University, Fargo, Bull. Hist. Chem., VOLUME 39, Number 1, 2014
- [14] WILLIAM D. CALLISTER Jr., *Materials Science and Engineering, an introduction*, 3rd edition, John Wiley and Sons, Inc., New York